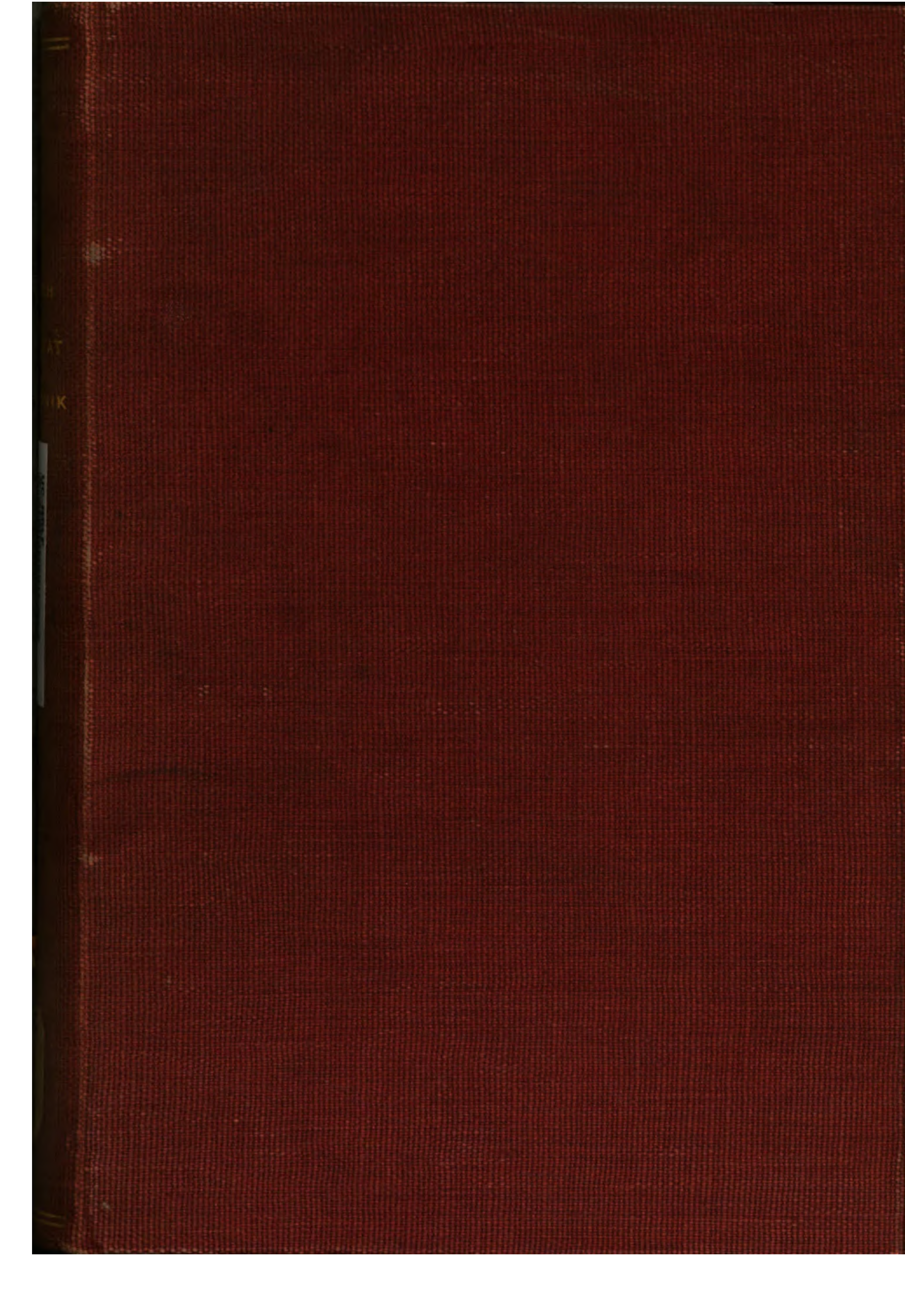
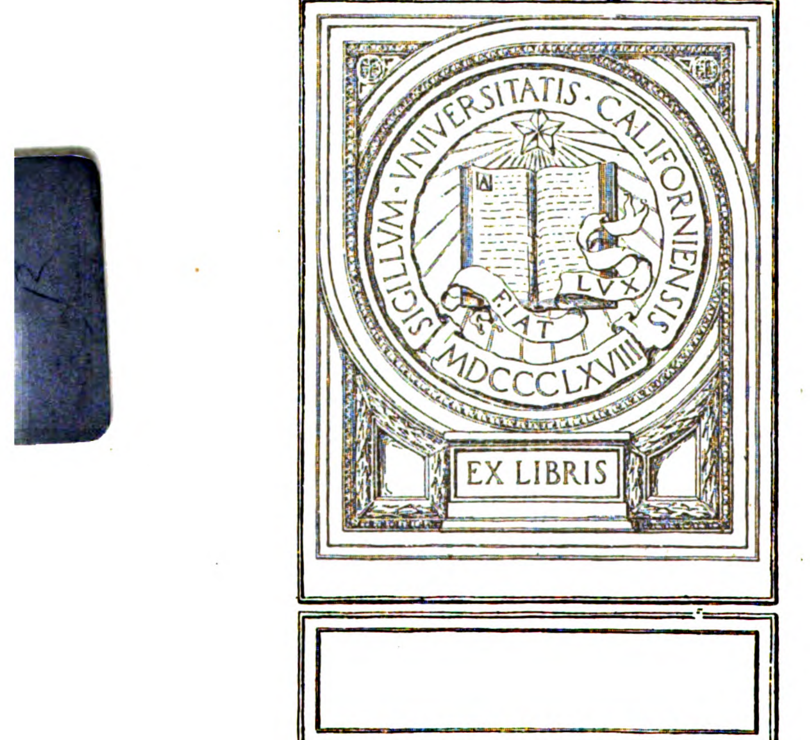
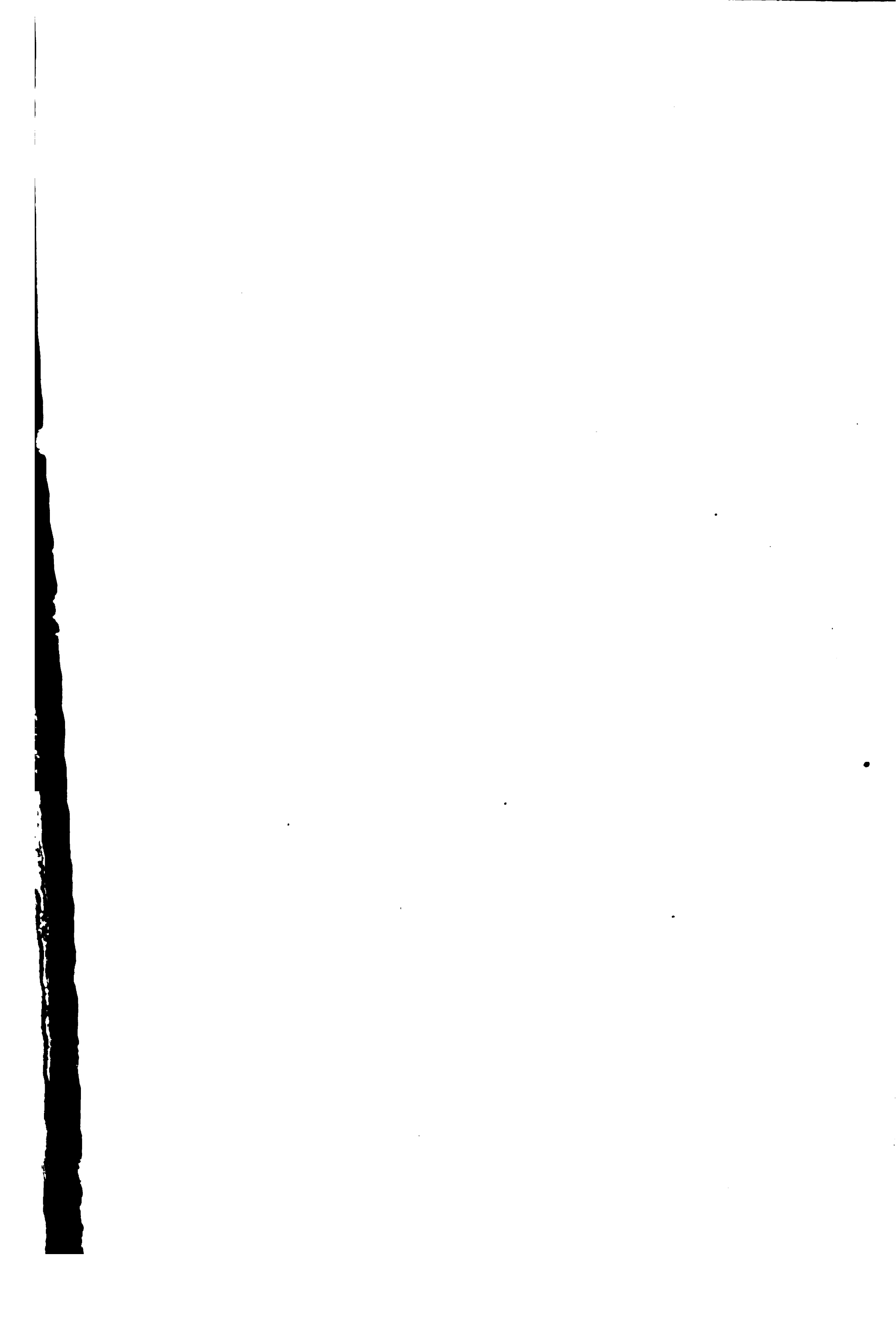



SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS





Jahrbuch
der
Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **P. Lenard** (Heidelberg), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

herausgegeben

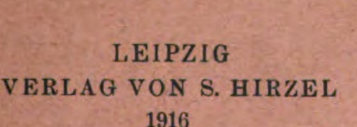
von

Johannes Stark
in Aachen.

Dreizehnter Band — 1. Heft
No. 49

Ausgegeben am 20. April 1916





LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1916

Manuskripte für das Jahrbuch sind an die Redaktion: Professor Dr. J. Stark in Aachen, Lüttícherstr. 189 zu senden.

Inhalt.

Originalabhandlungen.

Berichte.

Literatur der Elektronik.

Das Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik erscheint vierteljährlich.
4 Hefte bilden einen Jahresband zum Preise von 20 Mark.
Abonnementspreis bei direkter Zusendung im Inland M. 20.80,
im Ausland M. 21.40.

Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **P. Lenard** (Heidelberg), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Aachen.

Dreizehnter Band

1916

Mit 98 Figuren im Text und auf 3 Tafeln

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1916

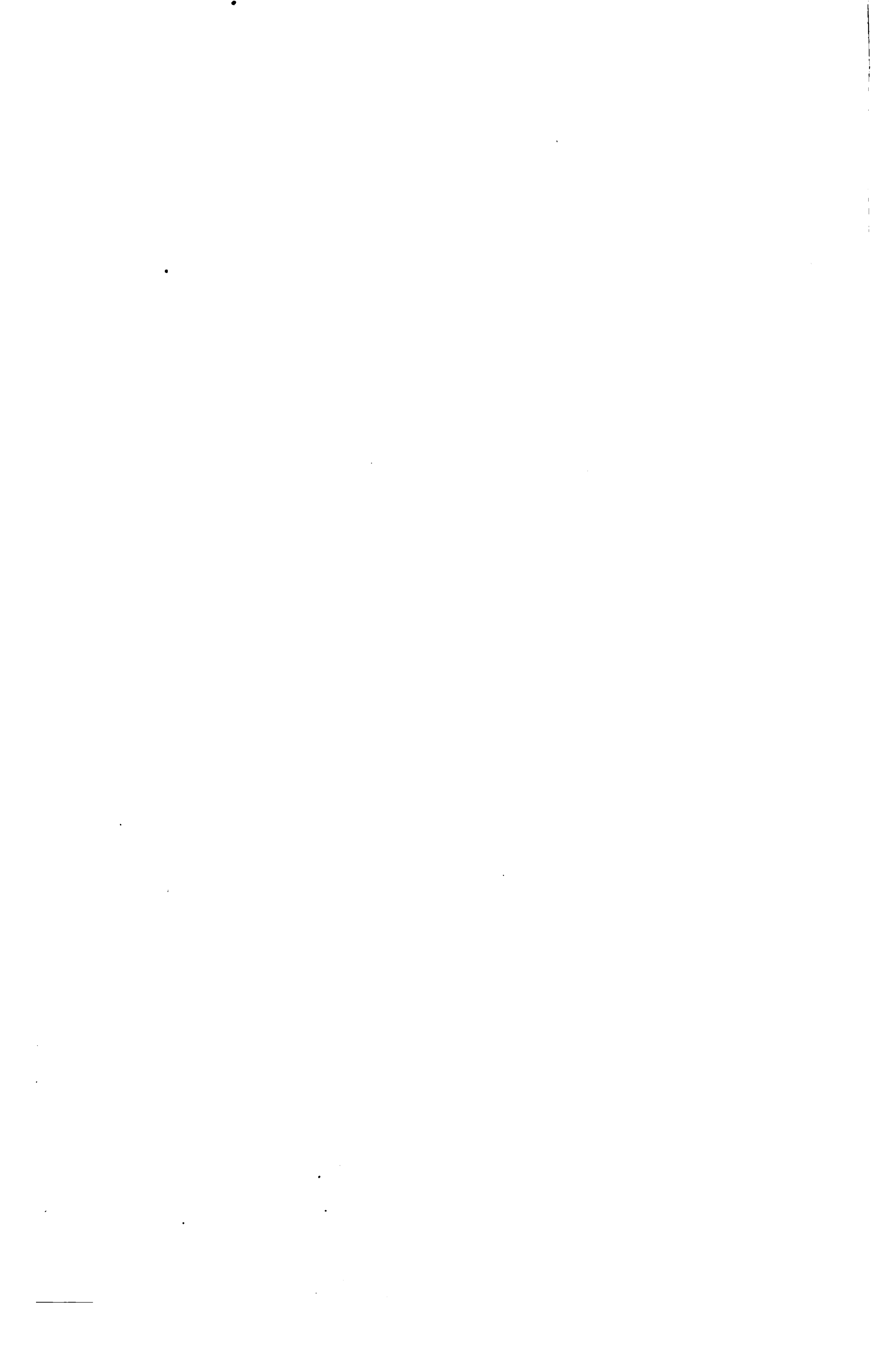
Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Berichte.

Besprechungen.

Literatur der Elektronik.



Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

13. Band. Jahr 1916. Heft 1.

Originalabhandlungen.

Breite von Spektrallinien.

Von **Willem Cornelis Mandersloot.**

Mit 8 Figuren.

Inhalt:

Einleitung.

Das Ziel dieser Untersuchung ist, eine theoretische Abhandlung zu geben über die Einflüsse, welche eine Spektrallinienverbreiterung verursachen.

Hierbei ist hoher Druck ausgeschlossen, um von der Voraussetzung ausgehen zu können, daß alle mitwirkenden Lichtquellen dieselbe Eigenfrequenz besitzen, was unter hohem Druck nicht mehr scheint vorausgesetzt werden zu dürfen. Mit dem Haupteinfluß — die Dopplersche Erscheinung — wurde angefangen, und die schon bekannte Formel für die halbe Breite abgeleitet. Daneben wurde die Strahlungsdämpfung behandelt, sodann diese mit dem Einfluß der Störungen in der freien Schwingung kombiniert, um ferner — von diesem letzteren durch niederen Druck und niedrige Temperatur befreit — den Effekt der nicht zu trennenden Translation und Strahlungsdämpfung zu berechnen.

Das Ergebnis beweist, daß es unstatthaft ist, den Gesamtbetrag als Summe der partiellen Verbreiterungen anzunehmen. Das Resultat, das die hier befolgte Rechnungsart für die Störungen allein liefert, stimmt ganz mit der Lorentzschen Theorie bezüglich der Stoßdämpfung überein.

Im zweiten Kapitel untersuchen wir den Einfluß der Rotation auf die Elektronenschwingungen. Dabei werden zunächst nacheinander drei Voraussetzungen bezüglich der Bindung behandelt werden, und zwar bei einer Drehung um eine Achse.

Die erste Voraussetzung, nämlich daß das Elektron im Molekül nur in einer Richtung schwingen kann, führt zu einem Ergebnis, welches mit der Erfahrung in Widerspruch steht, und kommt infolgedessen nicht in Betracht.

Die zweite — isotrope Bindung — führt zu keiner Verbreiterung, während die dritte — anisotrope Bindung — ein Quadruplet fordert, dessen gegenseitige Entfernungen durch die Winkelgeschwindigkeit des Moleküls bedingt werden, so daß das Ganze ein Duplet werden wird. Dieses Duplet reiht sich nicht den Duplets der Alkalien an, während es eine offene Frage ist, ob die sogenannten diffusen Linien (Helium, Wasserstoff) so erklärt werden können.

Hiernach wurde für ein zweiatomiges Gas der Gesamteinfluß der Translation und Rotation annäherungsweise behandelt; und es zeigt sich, daß beide ungefähr gleichen Anteil an der Verbreiterung der Spektrallinie haben. In allen behandelten Fällen werden keine äußeren elektrischen oder magnetischen Kräfte vorausgesetzt, wie auch keine Kopplungen zwischen den Elektronen.

Nachdem wir die Voraussetzung einer Elektronenschwingung längs einer festen Achse für die sichtbaren Linien des Spektrums abgelehnt hatten, zeigte sich, daß die Absorptionserscheinungen im Ultrarot zweiatomiger Verbindungsgase sich dagegen ganz erklären lassen, wenn man nur eine Schwingung längs der Verbindungsachse annimmt.

Wir gelangen hierdurch in ein Gebiet, wo uns Bjerrum gewissermaßen schon Vorgänger ist. Im Nachstehenden haben wir jedoch den Zusammenhang der ultraroten Absorptionslinien mit der Molekularrotation ausführlicher, als bisher geschehen ist, zu entwickeln versucht, und meinen, auf diese Weise eine Erklärung des eigentümlichen Habitus solcher Linien gefunden zu haben.

Die Ergebnisse sind am Schlusse des letzten Kapitels kurz zusammengefaßt.

Kapitel 1.

§ 1. Das Dopplersche Prinzip — Translation.

Hat eine Schwingungsquelle eine Eigenfrequenz ω_0 in 2π Sekunden, aber eine Geschwindigkeit hinsichtlich des Beobachters, so wird die scheinbare Frequenz ω im allgemeinen verschieden sein.

Der Betrag der Abweichung wird durch die Geschwindigkeitskomponente ζ in der Richtung des Beobachters bestimmt.

Diese setzen wir als sehr klein im Verhältnis zur Geschwindigkeit c, mit der die Schwingung sich im Medium ausbreitet, voraus.

Es genügt dann die Formel:

$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{\zeta}{c}\right),$$

womit der Einfluß der Translation der Schwingungsquelle bestimmt ist[1]).

Wenn ein einzelnes Molekül in seiner Lichtemission nicht gestört werden würde, und zugleich fähig wäre eine, obgleich unendlich schmale, jedoch sichtbare Spektrallinie hervorzurufen, so würde diese sich jedesmal verschieben, wenn die ζ-Geschwindigkeitskomponente eine Änderung erführe.

Die Linie würde sich um eine Durchschnittslinie bewegen zwischen Grenzlagen, die während einer langen Zeit relativ selten beobachtet werden würden.

Meistens ist ζ klein im Verhältnis zu den Grenzwerten, so daß eine photographische Aufnahme der Erscheinung vorwiegend eine Spektrallinie von merklicher Breite zeigen würde. Die Intensitätsverteilung dieser Linie würde über die Geschwindigkeitsverteilung des Moleküls während der Belichtungsdauer statistisch beschreiben.

Nun ist die Emission eines einzelnen Moleküls nicht nur äußerst schwach und von kurzer Dauer, sondern auch inmitten der anderen, gleichfalls Licht ausstrahlenden Moleküle nicht zu isolieren.

Jedoch läßt sich die Spektrallinie sichtbar machen, weil nach der kinetischen Gastheorie die Geschwindigkeiten eines Moleküls nach einer (unendlich) langen Zeit, gleich sind denen (unendlich) vieler Moleküle des Gases in einem bestimmten Augenblick.

Das Licht, welches das Gas als Ganzes aussendet, liefert demnach eine vollkommen analoge Spektrallinie.

Wenn nun nur das Dopplersche Prinzip die alleinige Ursache

---

1) Das dritte Glied $+\frac{\zeta^2}{c^2}$ und die folgenden haben gemäß der Voraussetzung $\zeta <\!< c$ keinen Einfluß.

der Linienverbreiterung wäre, so würde durch die Intensitätsverteilung innerhalb jeder Spektrallinie die Geschwindigkeitsverteilung, wie Maxwell sie in der Wahrscheinlichkeitskurve darstellte, bestätigt werden können.

Jedoch, auch selbst wenn man annimmt, daß die Elementarlichtquellen bezüglich Aufbau und Stärke einander vollkommen gleich sind, so gibt es noch andere Ursachen, von denen später die Rede sein soll, wodurch die Homogenität der aufbauenden Lichtteile, die ein verdünntes Gas aussenden kann, gestört wird, nämlich die Dämpfung durch Strahlung, die beschränkte Zeit ungestörter Schwingung, und unter bestimmten Umständen die Rotation der kleinsten Massenteilchen.

Beschränken wir uns vor der Hand auf das Dopplersche Prinzip. Um den Gesamteinfluß zu bestimmen, den die Eigengeschwindigkeiten der Elementarlichtquellen, als Hauptfaktor [1]), auf die Breite der Spektrallinien ausüben, setzen wir deshalb voraus, daß die Anzahl Moleküle, deren Geschwindigkeitskomponente in der Sehachse zwischen ζ und $\zeta + d\zeta$ liegt, proportional:

$$\varepsilon^{-\frac{m\zeta^2}{2KT}} d\zeta,$$

worin:

$m =$ Masse v. e. Molekül.
$K =$ Boltzmannsche Konstante.
$T =$ absolute Temperatur.

Das Dopplersche Prinzip fordert:

$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{\zeta}{c}\right).$$

Durch Eliminierung von ζ erhält man sofort die Intensitätsverteilung:

$$I(\omega)\, d\omega = \varepsilon^{-\frac{mc^2}{2KT}\left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}\right)^2} d\omega,$$

wobei eine multiplikative Konstante fortgelassen wurde, so daß der Maximalwert der Intensität gleich 1 ist (Wahrscheinlichkeitskurve). Es ist einfacher, mit dem Molekulargewicht als mit der Masse von einem Molekül zu rechnen, und deshalb multiplizieren wir Zähler und Nenner von $\frac{m}{K}$ mit N, der Avogadroschen Konstante = der Anzahl Moleküle pro Molekulargewicht, zu

1) Siehe Ann. d. Physik **20**, 1906, wo auf S. 1006 O. Schönrock die Bestimmungen von A. A. Michelson (1892) in einer Tabelle vereinigt und mit berechneten Werten vergleicht.

$$\frac{Nm}{NK} = \frac{M}{R},$$

M = Molekulargewicht, R = der Gaskonstante[1]) $8{,}31 \cdot 10^7$ Erg.

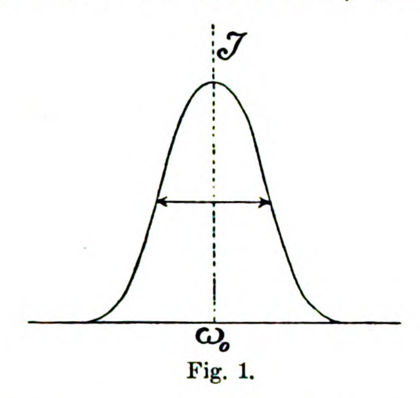


Fig. 1.

Die Verbreiterung ist symmetrisch hinsichtlich I_{max}. Definieren wir die halbe Breite der Spektrallinie als die Entfernung von dem Maximum bis zu der Stelle, wo die Intensität die Hälfte ist.

Diese besitzt ein Maximum für $\omega = \omega_0$, und hat, wie angenommen wurde, den Wert 1, während sie an der Stelle ω bis zur Hälfte des Maximalwertes gesunken ist, die der Gleichung

$$\frac{Mc^2}{2RT}\left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}\right)^2 = ln\,2$$

Genüge leistet.

Nennen wir die Entfernung von diesem ω bis ω_0 künftighin $\triangle\omega$, so wird

$$\frac{\triangle\omega}{\omega_0} = \frac{1}{c}\sqrt{2R \cdot ln\,2} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}}$$

$$= 3{,}58 \cdot 10^{-7} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}}.$$

In Wellenlängen ausgedrückt $\left(\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}\right)$:

$$\triangle\lambda = 3{,}58 \cdot 10^{-7}\lambda \cdot \sqrt{\frac{T}{M}}.$$

Der Betrag[2]), mit dem das Dopplersche Prinzip sich bei der Wärmebewegung der Licht ausstrahlenden Moleküle an der Ver-

1) Planck, Wärmestrahlung 1913, S. 166.

2) O. Schönrock, Ann. d. Physik 20, 1002, 1906.

breiterung einer Spektrallinie beteiligt, ist demnach proportional der Wellenlänge, der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur des Gases und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht.

§ 2. Dämpfung durch Strahlung.

Von einer Translation (und Rotation) der Moleküle sehen wir vorläufig ab und wollen untersuchen, was für Licht ein Elektron aussendet, das quasi-elastisch an ein Kraftzentrum im Molekül gebunden ist, und das durch eine äußere Ursache aus seiner Gleichgewichtslage gestoßen wurde, und nun in harmonischer Schwingung ist. Der Theorie gemäß entsteht in der Umgebung der Schwingungsbahn des Elektrons — welche Bahn wir uns bequemlichkeitshalber geradlinig denken — eine elektromagnetische Schwingung, die, in einiger Entfernung, sich in konzentrischen kugelförmigen Wellenfronten mit Lichtgeschwindigkeit ausbreitet. Die Amplitude in den Polen (Verlängerungen der Schwingungsachse) ist Null, und nimmt auf der Kugelfläche zum Äquator zu.

Diese Strahlung bedeutet für die Elementarlichtquelle Energieverlust und dieser beträgt während einer Periode T

$$\frac{e^2 \omega_0{}^4}{12 \pi c^3} \cdot A^2{}_1 \, T \text{ [1]}$$

worin A_1 die Amplitude während dieser Periode, und e das elektrische Elementarquantum in sog. rationellen Einheiten ($\sqrt{4\pi} \times$ elektrost. Einh.).

Da der Energieverlust die Bewegung des Oszillators dämpft, gilt für seine Amplitude x die Gleichung [2]

$$x = A \cdot \varepsilon^{-\delta t} \cdot \cos(\omega_0 t - \Theta).$$

Die Amplitude $A_1 = A \varepsilon^{-\delta t}$ nimmt allmählich ab, und nähert sich Null. Der Wert von δ läßt sich aus der Energieänderung des Oszillators berechnen [3].

Diese Energie ist

$$E = \frac{1}{2} m \overline{\dot{x}^2} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \overline{x^2},$$

$$= \frac{1}{2} m \omega_0^2 \cdot A^2 \cdot \varepsilon^{-2\delta t}.$$

1) Zuerst in der Form $\pi^4 E^2 \frac{l^2}{3\lambda^3}$, für eine halbe Periode abgeleitet von H. Hertz, Wied. Ann. **36**, 12, 1889.

2) Lommel, Wied. Ann. **3**, 251, 1878; Helmholtz, Vorlesungen Bd. I, § 32, Gedämpfte Schwingungen.

3) Godfrey, Phil. Trans. A. 195, 355, 1915. § 54. Effect of damping in the widths of spectrumlines, bestimmt den Wert von δ nicht.

Die Energieabnahme pro Zeiteinheit würde sein:

$$-\frac{dE}{dt} = m \cdot \omega_0^2 \delta \cdot A^2 \cdot \varepsilon^{-2\delta t},$$

folglich der Verlust während der Periode T

$$m \omega_0^2 \delta A_1^2 T.$$

Durch eine Kugelfläche um den Oszillator ging während einer Periode T der Energiestrom hindurch:

$$\frac{e^2 \omega_0^4}{12 \pi c^3} A_1^2 \cdot T.$$

Diese beiden letzten Ausdrücke müssen einander gleich sein, so daß man für δ findet:

$$\delta = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{6 \pi c^3 m} \omega_0^2.$$

Die Amplitudengleichung lautet demnach

$$x = A \cdot \varepsilon^{-\frac{e^2 \omega_0^2}{12 \pi c^3 m} t} \cdot \cos(\omega_0 t - \Theta)$$

und diese ist zugleich die Lösung der linearen Differentialgleichung dritter Ordnung, die von Planck[1]) im Jahre 1897 für einen durch Strahlung gedämpften Resonator abgeleitet wurde, und in dem hier gebrauchten Maßsystem die folgende Form haben würde:

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x - \frac{e^2}{6 \pi c^3 m} \dddot{x} = 0,$$

so daß die Dämpfung durch Strahlung wie eine Kraft auf die Bewegung des schwingenden Elektrons wirkt[2]):

$$K_{d} = \frac{e^2}{6 \pi c^3} \dddot{x}.$$

Der Ausdruck, worin die Ablenkung des Elektrons aus seiner Gleichgewichtslage angegeben wird, nämlich

$$x = A \cdot \varepsilon^{-\delta t} \cdot \cos(\omega_0 t - \Theta),$$

wird zugleich auf die elektrischen Komponenten der Strahlung in irgendeinem Punkte der Umgebung des Oszillators angewandt. Die Gegenwart des Dämpfungsfaktors $\varepsilon^{-\delta t}$ bewirkt, daß $x = f(t)$ keine „reine" Cosinusbewegung ist. Da die Abweichung des Elektrons als Zeitfunktion bekannt ist, nach Null konvergiert, und den übrigen Forderungen der Theorie[3]) genügt, können wir $f(t)$ mittelst des Fourierschen Doppelintegrals in ein „Spektrum" reiner Cosinusbewegungen zerlegen. Der

---

1) Planck, Wied. Ann. 60, 577, 1897.
2) Lorentz, Theory of electrons 1909. S. 49, 258.
3) Riemann, Die partiellen Differentialgleichungen I, S. 47.

Fouriersche Lehrsatz zeigt dann, daß eine ursprünglich unendlich schmale Spektrallinie durch diese Dämpfung eine gewisse Breite erhält, die wir bestimmen wollen. Nach diesem Lehrsatze kann man setzen:

$$f(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\beta \cdot f(\beta) \cdot \cos \omega (t - \beta)$$

oder

$$f(t) = R \cdot \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\beta \cdot f(\beta) \cdot \varepsilon^{i\omega(t-\beta)}$$

Dafür läßt sich schreiben:

$$f(t) = R \cdot \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \Phi(\omega) \varepsilon^{i\omega t} \cdot d\omega,$$

worin

$$\Phi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\beta) \cdot \varepsilon^{-i\omega\beta} \cdot d\beta.$$

Im vorliegenden Falle ist nun

$$f(t) = A\varepsilon^{-\delta t} \cdot \cos \omega_0 t \text{ [1]}$$
$$= R \cdot A \cdot \varepsilon^{(i\omega_0 - \delta)t}$$

Deshalb wird:

$$f(\beta) = R \cdot A \cdot e^{(i\omega_0 - \delta)\beta}$$

und

$$\Phi(\omega) = A \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^{-[i(\omega - \omega_0) + \delta]\beta} \cdot d\beta.$$

Setzen wir voraus, daß $t = 0$ die Zeit ist, zu der der Oszillator aus einer äußeren Ursache anfing zu schwingen, so war von $t_{-\infty}$ bis t_0 die $f(t) = 0$, folglich hat das letzte Integral die Grenzen 0 und ∞, so daß nun

$$\Phi(\omega) = A \int_0^\infty \varepsilon^{-[i(\omega - \omega_0 + \delta]\beta} \cdot d\beta =$$
$$= \frac{A}{\delta + i(\omega - \omega_0)}.$$

Der Fouriersche Lehrsatz führt demnach zu

$$f(t) = R \cdot \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{A}{\delta + i(\omega - \omega_0)} \varepsilon^{i\omega t} d\omega.$$

---

1) Hierin wurde bequemlichkeitshalber $\Theta = 0$ gesetzt, was die Gültigkeit der Rechnung nicht beeinflußt.

Die Intensitäts- oder Energieverteilung, um die es sich hier jedoch handelt, ergibt sich ohne weiteres sofort aus letzterem Ausdruck:

$$I(\omega) \sim \frac{1}{[\delta + i(\omega - \omega_0)] \cdot [\delta - i(\omega - \omega_0)]}.$$

Multiplizieren wir noch mit δ^2, und ersetzen das Zeichen $\sim$ durch $=$, so entsteht die Beziehung:

$$I(\omega) = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{\delta}\right)^2},$$

welche ein Maximum hat für $\omega = \omega_0$ und daselbst, wie oben, den Wert 1.

Die Intensität nimmt nach beiden Seiten symmetrisch ab. Der Wert ist bis zur Hälfte des Maximums für $\frac{\omega - \omega_0}{\delta} = 1$ gesunken, folglich ist die halbe Breite der Spektrallinie

$$\triangle \omega = \delta,$$

was wir berechnen wollten.

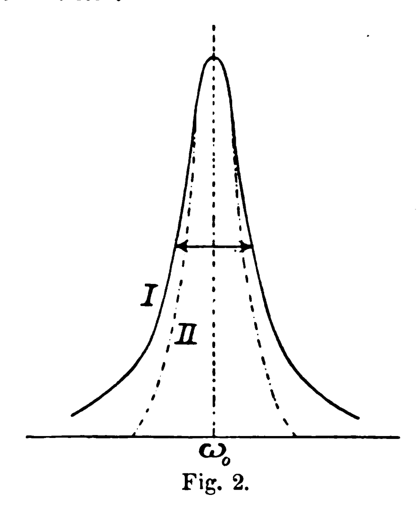


Fig. 2.

Vergleichen wir die Energiegleichung, geschrieben als

$$I = \frac{1}{1 + m^2}$$

mit ihrer angenäherten Form

$$II = \varepsilon^{-m^2}.$$

so zeigt sich um das Maximum herum hinreichend Übereinstimmung.

Zugleich rechtfertigt auch hier der steile Abfall der Kurve I an

den Stellen $m = \pm 1 (\triangle\,\omega = \pm\,\delta)$ die Definition der halben Breite der Spektrallinie, als die Entfernung von der Mitte bis zu der Stelle, wo die Intensität bis zur Hälfte des maximalen Mittelwertes abgenommen hat.

Die halbe Breite ist im Spektrum nach λ (in Zentimeter)

$$\triangle\,\lambda = \frac{e^2}{6 c^2 m},$$

unabhängig von der Spektralstelle.

Um den numerischen Wert dieses Ausdruckes zu erhalten, setzen wir

$$e\,^{1)} = \sqrt{4\pi} \cdot 4{,}67 \cdot 10^{-10}; \quad \frac{e}{m}^{2)} = \sqrt{4\pi} \cdot 1{,}6 \cdot 10^7 c,$$

dann ist die halbe Breite in Ångström-Einheiten:

$$\triangle\,\lambda \triangleq 0{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{Å},$$

für jede Linie, unabhängig von der Materie der Lichtquelle und ihrer Temperatur.

§ 3. Die Schwingung des Oszillators gestört.

In § 2 wurde bei der Anwendung des Fourierschen Lehrsatzes stillschweigend angenommen, daß der Oszillator seine Ruhelage wieder erreicht.

Diese Annahme kommt in der oberen Grenze $+\infty$ des Integrals für $\Phi(\omega)$ zum Ausdruck.

Die Berechnung des vorigen Abschnittes trifft also nur für den Fall zu, daß die Schwingungsdauer unendlich lange ungestört bleibt.

Die Tatsache jedoch, daß z. B. in einer Geißlerschen Röhre ein Anfang der Lichterscheinung vorliegt, verursacht und aufrecht erhalten durch den elektrischen Strom, schließt in sich ein, daß im allgemeinen ein weiter eilendes Elektron einen Oszillator treffen kann, ehe sich dieser vollkommen in Ruhe befindet; und dies wird eine neue Schwingung mit ganz anderer Amplitude und Phase verursachen.

Ein einzelner Oszillator wird also nacheinander eine Reihe von Schwingungen ausführen, welche sich nach Größe und Dauer unterscheiden, aber darin übereinstimmen, daß sie durch ihre Strahlung in gleicher Weise gedämpft werden. Der Dämpfungsfaktor ist stets der nämliche. Eine zweite Störungsursache bilden möglicherweise die Stöße der Moleküle untereinander und gegen die Wand. Vielleicht hat dieses wenig Einfluß auf die Schwingungsamplitude, aber es entsteht ein Phasensprung. Es würde sich damit verhalten, als ob nach dem Zusammenstoß

1) Planck, Wärmestrahlung 1913, S. 167.
2) Voigt, Magn. u. Elektrooptik 1908, S. 72.

eine neue Schwingung anfinge [1]. Welche Störungsursachen es auch sein mögen, vorläufig werden wir annehmen, daß die schwingende Bewegung eines einzelnen Oszillators zur Zeit $t = \tau$ unterbrochen wird, und untersuchen, welchen Einfluß dies auf die von diesem einen Oszillator herrührende Intensitätsverteilung hat.

Hierauf dehnen wir die Berechnungen über sämtliche Elementarlichtquellen aus.

Gefunden wurde, daß für die Bewegung des gebundenen Elektrons geschrieben werden kann:

$$x = f(t) = R \cdot \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \Phi(\omega) \cdot \varepsilon^{i\omega t} \cdot d\omega,$$

worin

$$\Phi(\omega) = \int_0^\infty f(\beta) \cdot \varepsilon^{-i\omega\beta} \cdot d\beta.$$

Wird die schwingende Bewegung zur Zeit $t = \tau$ unterbrochen, so hat dies direkten Einfluß auf $\Phi(\omega)$. Die Integrationsgrenzen sind nun $\beta = 0$, und $\beta = \tau$, also

$$\Phi(\omega) = A\int_0^\tau \varepsilon^{-[i(\omega - \omega_0) + \delta]\beta} \cdot d\beta =$$

$$= \frac{A}{\delta + i(\omega - \omega_0)}\left(1 - \varepsilon^{-[i(\omega - \omega_0) + \delta]\tau}\right).$$

Setzen wir

$$\Phi(\omega) = P(\omega) \cdot \varepsilon^{i\varphi},$$

worin $P(\omega)$ reell ist, so ist

$$P^2(\omega) = A^2 \cdot \frac{1 - \varepsilon^{-\delta\tau} \cdot \varepsilon^{-i(\omega - \omega_0)\tau}}{\delta + i(\omega - \omega_0)} \cdot \frac{1 - \varepsilon^{-\delta\tau} \cdot \varepsilon^{i(\omega - \omega_0)\tau}}{\delta - i(\omega - \omega_0)} =$$

$$= A^2 \cdot \frac{1 + \varepsilon^{-2\delta\tau} - 2\varepsilon^{-\delta\tau} \cdot \cos(\omega - \omega_0)\tau}{\delta^2 + (\omega - \omega_0)^2}$$

Die Bewegung des Oszillators wird nun

$$f(t) = R \cdot \frac{1}{\pi}\int_0^\infty P(\omega) \cdot \varepsilon^{i(\omega t + \varphi)} d\omega =$$

$$= \frac{1}{\pi}\int_0^\infty P(\omega) \cdot \cos(\omega t + \varphi) d\omega.$$

---

[1] Vgl. Buisson et Fabry, Journ. de Phys. 1912, S. 447.

Die Intensitätsverteilung im Spektrum wird durch $P^2(\omega)$ bestimmt.

Wenn wir hierin $\tau = \infty$ setzen, so tritt natürlich der Fall von § 2 ein.

Da im allgemeinen die ungestörte Schwingungsdauer für jede der Elementarlichtquellen verschieden ist, und man in der Lichterscheinung den Gesamteffekt sehr vieler besonderer Beiträge beobachtet, hat es keinen Sinn, die Verbreiterung einer von einem einzelnen Oszillator herrührenden Linie zu bestimmen.

Jedoch ist eine exakte Ableitung[1]) des Verteilungsgesetzes von τ vor der Hand noch nicht möglich, da man aus den Erscheinungen, wie sie sich z. B. in einer Geißlerschen Röhre zeigen, noch keine sicheren Schlüsse bezüglich des Einflusses des elektrischen Stromes auf die Moleküle und umgekehrt, ziehen kann. Nehmen wir dennoch ein Verteilungsgesetz an, welches ein Analogon ist von dem bei der freien Weglänge aus der kinetischen Gastheorie.

Setzen wir die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die ungestörte Schwingungsdauer eines Oszillators zwischen τ und $\tau + d\tau$ liegt:

$$W = \frac{1}{\tau_0} \varepsilon^{-\frac{\tau}{\tau_0}} d\tau,$$

worin τ_0 der Mittelwert von τ ist.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die ungestörte Schwingungsdauer zwischen 0 und ∞ (Gewißheit) liegt, ist die totale Wahrscheinlichkeit obiger Formel, sich von 0 bis ∞ erstreckend, ein Integral demnach:

$$\frac{1}{\tau_0} \int_0^\infty \varepsilon^{-\frac{\tau}{\tau_0}} d\tau = 1.$$

Von den N-Elementarlichtquellen, die zusammen das Spektrum erzeugen, besitzen Nw eine freie Schwingungsdauer zwischen τ und $\tau + d\tau$.

Jedes dieser N liefert eine Intensitätsverteilung proportional $P^2(\omega)$, folglich alle N Teilchen zusammen:

---

1) Zu einem verkehrten Resultat (10 Proz. Verengerung der Spektrallinie) gelangt Godfrey, Phil. Trans. A. **195**, 353, 1901, wozu Lord Rayleigh, Proc. A. **76**, 440, 1905 seine Bemerkung machte und zugleich ohne weiteres darauf hinwies, daß nicht die freie Weglänge, sondern die freie Schwingungsdauer die bestimmende Größe ist.

$$I(\omega) \sim \frac{N}{\tau_0}\int_0^\infty d\tau \cdot \varepsilon^{-\frac{\tau}{\tau_0}} P^2(\omega) =$$

$$\frac{NA^2}{\tau_0\{\delta^2 + (\omega - \omega_0)^2\}}\int_0^\infty d\tau \cdot \varepsilon^{-\frac{\tau}{\tau_0}}[1 + \varepsilon^{-2\delta\tau} - 2\varepsilon^{-\delta\tau}\cos(\omega - \omega_0)\tau].$$

Setzen wir $\omega - \omega_0 = m\delta$, und multiplizieren auf der rechten Seite mit $\frac{\delta^2}{NA^2}$, so wird:

$$I \sim \frac{1}{\tau_0} \cdot \frac{1}{1 + m^2}\int_0^\infty d\tau [\varepsilon^{-\frac{\tau}{\tau_0}} + \varepsilon^{-\left(2\delta + \frac{1}{\tau_0}\right)\cdot\tau} - 2\varepsilon^{-\left(\delta + \frac{1}{\tau_0}\right)\cdot\tau}\cos m\delta\tau].$$

Bezeichnet man die drei Teile des Integrals mit I_1, I_2 und $2I_3$, so wird

$$I_1 = \int_0^\infty \varepsilon^{-\frac{\tau}{\tau_0}} d\tau = \tau_0;$$

$$I_2 = \int_0^\infty \varepsilon^{-\left(2\delta + \frac{1}{\tau_0}\right)\tau} d\tau = \frac{\tau_0}{1 + 2\delta\tau_0}$$

$$I_3 = R \cdot \int_0^\infty \varepsilon^{-\left(\delta + \frac{1}{\tau_0} - im\delta\right)} \cdot d\tau = R \cdot \frac{\tau_0}{1 + \delta\tau_0 - im\delta\tau_0} =$$

$$\frac{\tau_0(1 + \delta\tau_0)}{(1 + \delta\tau_0)^2 + m^2\delta^2\tau_0^2}.$$

Schreiben wir ferner $\frac{1}{\delta\tau_0} = n$, so wird

$$I \sim \frac{1}{1 + m^2}\left[1 + \frac{n}{n + 2} - \frac{2n(n + 1)}{(n + 1)^2 + m^2}\right].$$

Die Intensität besitzt ein Maximum für $m = 0$, also für $\omega = \omega_0$; m kommt nur in der zweiten Potenz vor, folglich ist die Spektrallinie symmetrisch.

Um die halbe Breite zu bestimmen, kann man wieder fragen: Für welchen Wert von m ist die Intensität I die Hälfte des Maximums, oder

$$I = {}^1/_2\, I_{max}.$$

Setzen wir $m^2 = x$, und $I_{max} = 1$, so lautet die Gleichung

$$\frac{1}{1 + x} \cdot \frac{1 + \frac{n}{n + 2} - \frac{2n(n + 1)}{(n + 1)^2 + x}}{1 + \frac{n}{n + 2} - \frac{2n}{n + 1}} = \frac{1}{2}$$

Führen wir schließlich noch $n+1=y$ ein, und reduzieren die Gleichung auf Null, so ist

$$x+(1-y^2)x-y^2=0,$$

demnach

$$x=y^2 \text{ oder } x=-1.$$

Die letzte Wurzel liefert imaginäre Werte für m, nämlich $\pm i$. und fällt daher fort, somit bleibt übrig $x=y^2$, oder $m=\pm(n+1)$. Jedoch ist

$$m=\frac{\triangle\omega}{\delta} \text{ und } n=\frac{1}{\delta\tau_0},$$

deshalb ist die halbe Breite der Spektrallinie

$$\triangle\omega=\delta+\frac{1}{\tau_0}.$$

Hierin ist δ eine physikalische Konstante, zu ω_0 gehörend, und τ_0 abhängig von Materie, Druck, Temperatur und Stromstärke.

Der Übergang von diesem Ergebnis auf das von § 2 ist wiederum einfach. Dort wurde ja vorausgesetzt, daß die Schwingungen nicht gestört werden. Dies besagt, daß $\tau_0=\infty$, so daß nunmehr das zweite Glied fortfällt und wir das Resultat von § 2 übrig behalten.

Bemerkung: Nimmt man für einen Augenblick an, daß nur die Zusammenstöße der Moleküle die erwähnten Störungen bilden, so kann man die Verbreiterung der Spektrallinie durch die mittlere Weglänge L der Moleküle ausdrücken, wenn man von den direkten Einflüssen der Translation und Dämpfung durch Strahlung absieht. Die mittlere ungestörte Schwingungsdauer τ_0 setzen wir dann gleich $\frac{L}{v_0}$, wo v_0 die mittlere Geschwindigkeit ist, und mithin

$$v_0=\sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

Die Formel $\triangle\omega=\frac{1}{\tau_0}$[1] wird dann im λ-Spektrum

$$\triangle\lambda=\frac{\sqrt{3R}}{2\pi c}\cdot\frac{\lambda^2}{L}\sqrt{\frac{T}{M}},$$

oder

$$\triangle\lambda=0{,}74655\cdot10^{-7}\cdot\frac{\lambda^2}{L}\sqrt{\frac{T}{M}}.$$

Bei Gasen unter hohem Druck müßte diese Formel in den Vordergrund rücken.

---

1) Vgl. H. A. Lorentz, Versl. Kon. Akad. **14**, 528 u. f., 1906.

Messungen von Füchtbauer und Hofmann[1]) über die Intensitätsverteilung der Absorptionsserienlinien bei etwa 3 Atm. Druck zeigen, daß z. B. für Cäsium ($\lambda = 4555$) die Linie gut dreißig Mal breiter ist, als aus obiger Formel folgen würde. Da die ganze Erscheinung einigermaßen asymmetrisch geworden ist, erhellt, daß noch andere, bei den Berechnungen noch nicht berücksichtigte Ursachen tätig sind.

Im Nachstehenden beschränken wir uns jedoch ausschließlich auf Gase unter so niedrigem Druck, daß der Einfluß der Zusammenstöße vernachlässigt werden kann.

§ 4. Translation und Dämpfung durch Strahlung zusammen.

In § 2 wurde die Intensitätsverteilung in der Spektrallinie einer Elementarlichtquelle bestimmt zu

$$I(\omega) = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{\delta}\right)^2},$$

wenn lediglich die Dämpfung durch Strahlung berücksichtigt wurde.

Hat diese Lichtquelle jedoch eine Geschwindigkeit ζ in Richtung des Beobachters, so ist die scheinbare Frequenz nach § 1

$$\omega_1 = \omega_0 \left(1 + \frac{\zeta}{c}\right).$$

Die Anzahl der Lichtquellen mit einer Translationsgeschwindigkeit zwischen ζ und $\zeta + d\zeta$ liegend, ist proportional:

$$\varepsilon^{-\frac{m\zeta^2}{2KT}} \cdot d\zeta.$$

Für den Fall eines einatomigen Gases, dessen Spannung so niedrig ist (etwa ein Hundertstel mm *Hg.*), daß der Einfluß der Störungen gegen den der Dämpfung durch Strahlung verschwindet, ist die Intensität an der Stelle ω:

$$I_\omega \sim \int\limits_{\zeta=-\infty}^{\zeta=+\infty} \frac{\varepsilon^{-\frac{m\zeta^2}{2KT}}}{1 + \frac{1}{\delta^2}\left\{(\omega - \omega_0) - \omega_0 \frac{\zeta}{c}\right\}^2} \cdot d\zeta.$$

Da man für $\frac{1}{1+m^2}$ bei nicht zu großen Werten von m in guter Annäherung ε^{-m^2} schreiben kann[2]), ersetzen wir obiges Integral durch seine Näherungsform:

1) Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. 43, 96, 1914.
2) Siehe den letzten Teil von § 2.

$$I_\omega \sim \int\limits_{\zeta=-\infty}^{\zeta=+\infty} \varepsilon^{-\frac{m\zeta^2}{2KT} - \frac{1}{\delta^2}\left\{(\omega-\omega_0) - \omega_0 \frac{\zeta}{c}\right\}^2} \cdot d\zeta.$$

Diese kann folgendermaßen bestimmt werden (wobei wir den Proportionalitätsfaktor fortlassen, und auch das Gleichheitszeichen einführen):

$$I_\omega = \varepsilon^{-\left(\frac{\omega-\omega_0}{\delta}\right)^2} \int\limits_{\zeta=-\infty}^{\zeta=+\infty} \varepsilon^{-\left(\frac{m}{2KT} + \frac{\omega_0^2}{\delta^2 c^2}\right)\zeta^2 + 2\frac{\omega-\omega_0}{\delta}\cdot\frac{\omega_0}{\delta c}\cdot\zeta} \cdot d\zeta =$$

$$= \varepsilon^{-\left(\frac{\omega-\omega_0}{\delta}\right)^2 + \frac{\left(\frac{\omega-\omega_0}{\delta}\cdot\frac{\omega_0}{\delta c}\right)^2}{\frac{m}{2KT} + \frac{\omega_0^2}{\delta^2 c^2}}} =$$

$$= \varepsilon^{-\frac{\frac{mc^2}{2KT}}{1 + \frac{mc^2}{2KT}\cdot\frac{\delta^2}{\omega_0^2}}\left(\frac{\omega-\omega_0}{\omega_0}\right)^2}.$$

Die Intensität hat wiederum ein Maximum (gleich 1 gesetzt) an der Stelle ω_0, der Eigenfrequenz. Sie geht auf ihren Halbwert herunter in dem Abstand

$$\triangle\omega = \omega - \omega_0 = \pm\, \omega_0 \sqrt{\ln\cdot 2}\cdot\sqrt{\frac{2KT}{mc^2} + \frac{\delta^2}{\omega_0^2}}.$$

Im λ-Spektrum ist somit die halbe Breite der Spektrallinie:

$$\triangle\lambda = \lambda_0 \sqrt{\ln\cdot 2}\cdot\sqrt{\frac{2RT}{Mc^2}}\left[1 + {}^1\!/_2 \cdot \frac{Mc^2}{2RT}\cdot\frac{c^4}{36\cdot c^4\cdot m^2\cdot\lambda^2}\right],$$

worin für δ der in § 2 abgeleitete Ausdruck eingesetzt wurde, während M das Molekulargewicht, und m die Masse eines Elektrons bedeuten.

Numerisch ausgedrückt:

$$\triangle\lambda = 3{,}58\cdot 10^{-7}\cdot\lambda\sqrt{\frac{T}{M}}\cdot\left[1 + 7{,}368\cdot 10^{-13}\frac{M}{\lambda^2 T}\right].$$

Nimmt man als Beispiel Krypton ($M = 83$), unter äußerst geringem Druck (um keine merklichen Störungen zu erhalten) und bei der Temperatur flüssiger Luft, so tritt zur Breite durch Translation noch der Faktor

$$[1 + 2{,}4\cdot 10^{-4}].$$

Dieser weicht hier schon sehr wenig von der Einheit ab, und es ist sehr fraglich, ob das Experiment diese Abweichung verifiziert.

Nach dem Dopplerschen Translationseinfluß wäre die halbe Breite der Spektrallinie

$$\triangle\lambda = 1{,}994\cdot 10^{-3}\ \text{Å}.$$

Aus den Beobachtungen von Fabry und Buisson[1]) läßt sich sofort ableiten, daß die halbe Breite unter den obigen Bedingungen war

$$\triangle \lambda = 2{,}55 \cdot 10^{-3}\ \text{Å},$$

so daß aus dieser Bestimmung hier keine Schlüsse gezogen werden können.

Wenn die Kochsche[2]) Methode die Intensitätsverteilung in der Spektrallinie auch für die einatomigen Gase bei sehr niedrigem Druck und tiefer Temperatur aufgedeckt hat, und auch dann zu große Werte gefunden würden, so würde man vermuten können, daß möglicherweise ein stärkerer Effekt besteht:

1. bei der Dämpfung durch Strahlung,
2. durch eine andere Dämpfung (immer noch Störungen), oder
3. dadurch, daß das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz (Äquipartition) nicht mehr gültig geblieben ist.

Kapitel 2.

Rotierende Moleküle.

§ 1. Einteilung.

In diesem Kapitel untersuchen wir den Einfluß, den die Rotation der Moleküle auf die Zusammensetzung des ausgestrahlten Lichtes ausübt.

Es wird für die Materie Gleichverteilung der Energie vorausgesetzt, wonach bei der Rotation um eine Achse die mittlere Rotationsenergie der Elementarlichtquelle gleich der einem Freiheitsgrade zugehörigen Energie ist.

Die drei bereits behandelten Ursachen der Linienverbreiterung, nämlich der Dopplereffekt, die Dämpfung durch Strahlung und die Störungen in der freien Schwingung, lassen wir nun außer Betracht.

Wie im vorigen Kapitel, führen wir die Berechnungen zunächst für eine Elementarlichtquelle aus, und zwar für den einfachsten Fall, daß die Bewegungen in einer Ebene stattfinden, und versuchen hierauf den Gesamteffekt zum Ausdruck zu bringen.

Wir denken uns demnach zwei Koordinatensysteme, deren Anfangspunkte zusammenfallen. Das eine (xyz) hat hinsichtlich der Umgebung eine feste Lage, das andere $(\xi\eta\zeta)$ ist mit dem Molekül starr verbunden und rotiert demnach mit. Der Anfangspunkt 0 sei der Mittel-

1) Fabry et Buisson, Journ. d. Phys. 1912, S. 450.

2) P. P. Koch, Ann. d. Phys. 42, 1, 1913.

punkt der quasi-elastischen Kräfte innerhalb der molekularen Lichtquelle.

Die Rotationsachse (ζ) möge noch mit der festen z-Achse zusammenfallen; die Winkelgeschwindigkeit sei α.

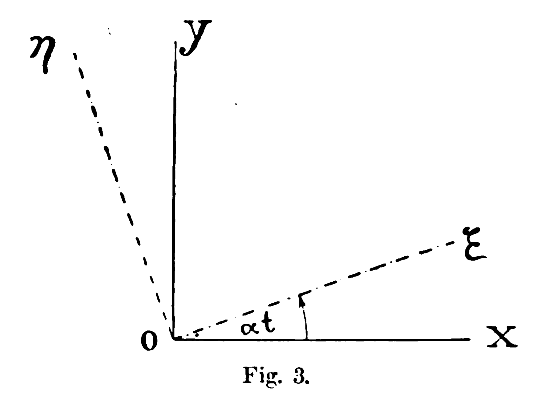


Fig. 3.

Die Energie (E) des gebundenen Elektrons setzt sich aus kinetischer (T) und potentieller (U) Energie zusammen:

$$E = T + U.$$

Die Bewegungsgleichungen leiten wir ab aus der Gleichung von Lagrange

$$\frac{d}{dt}\frac{\delta L}{\delta \dot{q}} - \frac{\delta L}{\delta q} = 0 \cdot$$

Wir machen nun drei Voraussetzungen:

1. Das Elektron kann im Molekül nur in einer Richtung schwingen.
2. Das Elektron ist isotrop gebunden.
3. Das Elektron ist anisotrop gebunden;

um uns daraufhin der Schwingung längs einer festen Achse, aber nunmehr geladener Atome (Kapitel 3), zuzuwenden.

§ 2. Das Elektron kann nur in einer Richtung (ξ) schwingen.

Der Zusammenhang zwischen dem Ort des schwingenden Elektrons auf der ξ-Achse und den x und y Koordinaten ist

$$x = \xi \cos \alpha t; \quad y = \xi \sin \alpha t,$$

worin ξ mit der Zeit variiert, so daß

$$\dot{x} = \dot{\xi} \cos \alpha t - \alpha \xi \sin \alpha t,$$

$$\dot{y} = \dot{\xi} \sin \alpha t + \alpha \xi \cos \alpha t.$$

Die kinetische Energie ist daher

$$T = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) = \frac{m}{2}(\dot{\xi}^2 + a^2 \xi^2).$$

Die potentielle Energie ist

$$U = \frac{f}{2}\xi^2,$$

worin f die rücktreibende Kraft bedeutet.

Die Lagrangesche Funktion, $L = T - U$, ist also von ξ und $\dot{\xi}$ abhängig; demnach setzen wir in

$$\frac{d}{dt}\frac{\delta L}{\delta \dot{q}} - \frac{\delta L}{\delta q} = 0$$

$\dot{q} = \dot{\xi}$ und $q = \xi$.
Nun ist

$$L = \frac{1}{2} m \dot{\xi}^2 - \frac{1}{2}(f - m a^2)\xi^2,$$

und demnach

$$\frac{\delta L}{\delta \dot{\xi}} = m \dot{\xi}; \quad \frac{\delta L}{\delta \xi} = -(f - m a^2)\xi,$$

so daß die Differentialgleichung der Bewegung wird

$$m \ddot{\xi} + (f - m a^2)\xi = 0.$$

Hierin ist $m a^2 \xi$ die Zentrifugalkraft, die der quasi-elastischen Kraft entgegengesetzt gerichtet ist.

Diese Gleichung läßt sich schreiben

$$\ddot{\xi} + (\omega_0{}^2 - a^2)\xi = 0,$$

worin ω_0 die Eigenfrequenz für den Fall bedeutet, daß die Winkelgeschwindigkeit gleich Null ist:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{f}{m}}.$$

Durch die Rotation hat die Eigenfrequenz bis auf ω_k abgenommen, wenn $\omega_k{}^2 = \omega_0{}^2 - a^2$. Die Lösung der Gleichung, unter Vernachlässigung der zweiten Integrationskonstante, ist

$$\xi = A \cos \omega_k t.$$

Längs der ξ-Achse ist die Schwingungsart dieselbe geblieben wie ohne Rotation; die Frequenz hat nur, unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft, etwas abgenommen.

In der Umgebung der Schwingungsachse des Elektrons entsteht eine elektromagnetische Lichtwelle, wobei die Amplitude längs der Achse Null ist, und auf einer Kugelfläche zum Äquator zunimmt.

Die Schwingungsachse (ξ) rotiert in der (xy)-Ebene, so daß dort

in der Lichtwelle Schwebungen auftreten, welche sich sofort in zwei regelmäßige Bewegungen zerlegen lassen; denn bezüglich der x-Achse galt die Beziehung $x = \xi \cos \alpha t$, und das wird demnach $x = A \cos \omega_k t \cdot \cos \alpha t$, das sich zerlegen läßt in

$$x = \tfrac{1}{2} A \cos (\omega_k + \alpha) t + \tfrac{1}{2} A \cos (\omega_k - \alpha) t.$$

Ebenso entsteht bezüglich der y-Achse die Beziehung

$$y = \tfrac{1}{2} A \sin (\omega_k + \alpha) t - \tfrac{1}{2} A \sin (\omega_k - \alpha) t.$$

Demnach läßt sich in irgend einem Punkte der (xy)-Ebene das von dem rotierenden Oszillator ausgestrahlte Licht in ein Duplet zerlegen, dessen Komponenten $(\omega_k \pm \alpha)$ geradlinig polarisiert sind.

In irgend einem Punkte der Z-Achse würde das Duplet sich auch beobachten lassen, jedoch zirkulär polarisiert; Winkelgeschwindigkeit $(\pm \omega_k + \alpha)$ bei positiver Drehung. Wenn die Rotationsachse $\perp$ zur Schwingungsachse steht, besteht das Duplet [1] $(\omega_k \pm \alpha)$ in der ganzen Umgebung, und sowohl für eine positive, wie für eine negative Rotationsgeschwindigkeit der Elementarlichtquelle.

Fallen Rotations- und Schwingungsachse zusammen, so gibt es natürlich keinen Dreheffekt.

Nehmen wir den ersten Fall an und beziehen die folgenden Betrachtungen auf ein zweiatomiges Gas.

Bestimmungen der spezifischen Wärme zeigen, daß die mittlere Rotationsenergie pro Molekül bei Zimmertemperatur gleich ist der Energie einer Bewegung mit zwei Freiheitsgraden; also ist, wenn Θ das Trägheitsmoment eines Moleküls ist,

$$\frac{1}{2} \Theta \overline{\alpha^2} = KT.$$

Die Lage der Rotationsachse mit Bezug auf den Beobachter ist gleichgültig, stets entsteht das Duplet $(\omega_k \pm \alpha)$.

Die Anzahl Moleküle [2], deren Rotationsgeschwindigkeit zwischen α und $\alpha + d\alpha$ liegt, sei proportional:

$$\varepsilon^{-\frac{\Theta \alpha^2}{2KT}} d\alpha.$$

Jedes Molekül liefert als Spektrallinie ein Duplet von derselben Intensität; da nun $\omega = \omega_k \pm \alpha$ ist, wird daher im ω-Spektrum die Intensitätsverteilung symmetrisch bezüglich ω_k, und zwar

1) Rayleigh, Scientific Papers IV, S. 17.

2) Um hernach in einfacher Weise mit der Verbreiterung durch Translation vergleichen zu können, ist die Rotation um eine Achse gedacht. Siehe die Ableitung in Kap. 3, § 2.

$$I(\omega)\,d\omega = \varepsilon^{-\frac{\Theta(\omega-\omega_k)^2}{2KT}}\,d\omega.$$

Das Maximum bei ω_k, ist wiederum gleich 1.

Die Intensität nimmt bis zum Wert $^1/_2$ ab an der Stelle ω, die der Beziehung genügt:

$$\frac{\Theta}{2KT}(\omega-\omega_k)^2 = \ln 2,$$

folglich ist die halbe Breite

$$\triangle\,\omega = \sqrt{\frac{2KT\cdot\ln 2}{\Theta}}.$$

Setzen wir für das Trägheitsmoment $\Theta = mr^2$, also als ob die Masse des Moleküls sich im Abstand r vom Mittelpunkt befindet, so können wir für die Breite schreiben

$$\triangle\,\omega = \frac{1}{r}\sqrt{\frac{2NKT\cdot\ln 2}{Nm}}$$

$$= \frac{1}{r}\sqrt{\frac{2RT\cdot\ln 2}{M}},$$

worin R die Gaskonstante ($8{,}31\cdot10^7$ Erg.), M das Molekulargewicht und r der Trägheitsradius eines Moleküls ist.

Das Dopplersche Prinzip führte zu [1])

$$\triangle\,\omega = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{2RT\cdot\ln 2}{M}}.$$

Das Verhältnis der beiden Verbreiterungseinflüsse ist demnach

$$\frac{(\triangle\,\omega)_{\text{Rotation}}}{(\triangle\,\omega)_{\text{Doppler}}} = \frac{c}{\omega r} = \frac{\lambda}{2\pi r}.$$

Der Molekülradius ist von der Größenordnung 10^{-8} cm = 1 Å, und dies ist dann zugleich der größtmöglichste Wert des Trägheitsradius r, so daß das Verhältnis für rotes Licht etwa 1000 sein würde. Im sichtbaren Spektrum jedoch liefert das Dopplersche Prinzip bereits den Hauptanteil für die Breite der Spektrallinien, so daß für einen etwaigen Einfluß der Rotation nur sehr wenig übrig bleibt.

Die Annahme einer Elektronenschwingung längs einer festen Achse im Molekül würde somit eine Spektrallinie fordern, die tausendmal breiter wäre, als die im sichtbaren Spektrum beobachtete. Das Experiment ist also im Widerspruch mit der Voraussetzung, so daß nunmehr ersichtlich ist, daß das Elektron im Molekül nicht längs einer festen Achse schwingt. Für die Elektronenschwingungen ist diese Voraussetzung hiermit erledigt.

1) Siehe S. 5.

Anders liegt die Sache bei den Atomschwingungen, wie wir in Kapitel 3 zeigen werden.

§ 3. Das Elektron im Molekül isotrop gebunden.

Setzen wir nun voraus, daß das schwingende Elektron an seine Gleichgewichtslage O, durch eine quasi-elastische Kraft, die nach allen Richtungen dieselbe ist, gebunden wird. Die beiden Koordinatensysteme nehmen wir wie oben an, so daß senkrecht zur Rotationsachse die (xy)-Ebene fest bleibt, und die $(\xi\eta)$-Ebene mitrotiert.

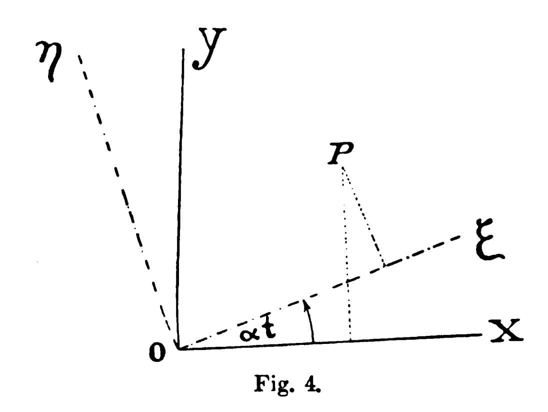


Fig. 4.

Zwischen den Koordinaten x, y und ξ, η eines Elektrons bestehen folgende Beziehungen:

$$\xi = x \cos \alpha t + y \sin \alpha t$$
$$\eta = -x \sin \alpha t + y \cos \alpha t.$$

Die potentielle Energie ist

$$U = \frac{f}{2}(\xi^2 + \eta^2) = \frac{f}{2}(x^2 + y^2) \cdot$$

Die kinetische Energie ist

$$T = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2).$$

Die Gesamtenergie $E = T + U$ und die Lagrangesche Funktion $L = T - U$ sind unabhängig von der Winkelgeschwindigkeit α. Die Bewegungsgleichungen, die aus L abgeleitet werden können, werden somit unabhängig von α sein.

$$L = L(x, y, \dot{x}, \dot{y}) = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) - \frac{f}{2}(x^2 + y^2).$$

Setzen wir in der Differentialgleichung von Lagrange $\frac{d}{dt}\frac{\delta L}{\delta \dot{q}} - \frac{\delta L}{\delta q} = 0$

nacheinander $q = x$ und y, $\dot{q} = \dot{x}$ und $\dot{y}$, so werden die Bewegungsgleichungen:

$$m\ddot{x} + fx = 0 \text{ und } m\ddot{y} + fy = 0.$$

Kombinieren wir diese durch $x + iy = z$ zu

$$\ddot{z} + \omega_0^2 z = 0,$$

worin $\omega_0^2 = \frac{f}{m}$, so ist die allgemeine Lösung

$$z = x + iy = A \cos \omega_0 t + iB \sin \omega_0 t.$$

Die Schwingung bleibt wie sie war und erleidet keinen Rotationseinfluß. Die Isotropie läßt das Kraftfeld des Elektrons unverändert bestehen, wenn die Materie rotiert. Auf eine Spektrallinie ist daher auch ein Einfluß nicht vorhanden.

§ 4. Das Elektron anisotrop gebunden.

Nehmen wir jedoch an, daß das Elektron in der ξ-Achse gebunden wird durch die Kraft $-f\xi$, und in der η-Achse durch die Kraft $-g\eta$, so wird sich zeigen, daß die Rotation doch einen Einfluß auf das ausgesandte Licht ausübt, und also auch auf die Spektrallinie.

Die Beziehungen zwischen den Koordinaten waren

$$x = \xi \cos \alpha t - \eta \sin \alpha t$$
$$y = \xi \sin \alpha t + \eta \cos \alpha t.$$

Demnach sind

$$\dot{x} = (\dot{\xi} - \alpha\eta) \cos \alpha t - (\dot{\eta} + \alpha\xi) \sin \alpha t$$
$$\dot{\eta} = (\dot{\xi} - \alpha\eta) \sin \alpha t + (\dot{\eta} + \alpha\xi) \cos \alpha t.$$

Die kinetische Energie

$$T = \frac{m}{2} [\dot{x}^2 + \dot{y}^2]$$

wird, ausgedrückt in ξ und η,

$$T = \frac{m}{2} [(\dot{\xi} - \alpha\eta)^2 + (\dot{\eta} + \alpha\xi)^2].$$

Die potentielle Energie ist

$$U = \frac{f}{2} \xi^2 + \frac{g}{2} \eta^2,$$

so daß die Lagrangesche Funktion ist

$$L = T - U = \frac{m}{2} [(\dot{\xi} - \alpha\eta)^2 + (\dot{\eta} + \alpha\xi)^2] - \frac{f}{2} \xi^2 - \frac{g}{2} \eta^2,$$

also

$$L = L(\xi, \eta, \dot{\xi}, \dot{\eta}).$$

Setzen wir in der Differentialgleichung von Lagrange

$$\frac{d}{dt}\frac{\delta L}{\delta q} - \frac{\delta L}{\delta q} = 0$$

nacheinander $q = \xi$ und $q = \eta$, so entstehen die simultanen Differentialgleichungen:

$$\ddot{\xi} + (\omega_1{}^2 - \alpha^2)\,\omega - 2\,\alpha\dot{\eta} = 0$$
$$\ddot{\eta} + (\omega_2{}^2 - \alpha^2)\;\eta + 2\,\alpha\dot{\xi} = 0,$$

worin $\omega_1{}^2 = \frac{f}{m}$ und $\omega_2{}^2 = \frac{g}{m}$, und daher ω_1 und ω_2 die Eigenfrequenzen in 2π Sekunden bzw. in ξ- und η-Richtung bedeuten. In diesen Gleichungen ist die Ungleichheit von ω_1 und ω_2 das einzige neue Element, und wir können zum vorigen Falle zurückkehren, indem wir setzen $\omega_1 = \omega_2 = \omega_0$.

Tun wir das für einen Augenblick, und kombinieren die beiden simultanen Differentialgleichungen, indem wir einführen $\chi = \xi + i\eta$, so entsteht die Gleichung:

$$\ddot{\chi} + (\omega_0{}^2 - \alpha^2)\,\chi + 2\,i\alpha\dot{\chi} = 0,$$

deren Lösung lautet

$$\chi = C_1 \cdot \varepsilon^{i(\omega_0 - \alpha)t} + C_2 \cdot \varepsilon^{-i(\omega_0 + \alpha)t}$$

oder

$$\xi + i\eta = [C_1 \cos(\omega_0 - \alpha)\,t + C_2 \cos(\omega_0 + \alpha)\,t] +$$
$$i\,[C_1 \sin(\omega_0 - \alpha)\,t - C_2 \sin(\omega_0 + \alpha)\,t],$$

so daß im Falle der Isotropie, ein Beobachter, der mit der $(\xi\eta)$-Ebene mitrotieren würde, falls dies möglich wäre, das Duplet $(\omega_0 \pm \alpha)$ zu sehen bekäme, worin die Mitte ω_0 nicht durch eine Zentrifugalkraft beeinflußt wäre, wie bei der Schwingung längs einer festen Achse, wobei $\omega_k = \sqrt{\omega_0{}^2 - \alpha^2}$ war. Um von dem Ausdruck für χ zu dem wirklichen Effekt zu gelangen, kann man Gebrauch machen von der Beziehung

$$z = \chi \cdot \varepsilon^{i\alpha t},$$

worin $z = x + iy$ ist. Dann geht die Differentialgleichung in χ über in die bekannte Formel

$$\ddot{z} + \omega_0{}^2 z = 0.$$

Zugleich folgt nun aus der gefundenen Formel für χ:

$$z = C_1 \cdot \varepsilon^{i\omega_0 t} + C_2 \cdot \varepsilon^{-i\omega_0 t} = A \cos \omega_0 t + iB \sin \omega_0 t,$$

wie im vorigen Paragraphen bereits angegeben wurde.

Versuchen wir jetzt für den Fall der Anisotropie $(\omega_1 \neq \omega_2)$ die simultanen Differentialgleichungen zu lösen.

Sie lauteten

$$\left.\begin{aligned} \ddot{\xi} + (\omega_1{}^2 - \alpha^2)\,\xi - 2\,\alpha\dot{\eta} = 0 \\ \ddot{\eta} + (\omega_2{}^2 - \alpha^2)\,\eta + 2\,\alpha\dot{\xi} = 0 \end{aligned}\right\}. \qquad (1)$$

Setzen wir

$$\xi = A \cdot \varepsilon^{i\gamma t} \text{ und } \eta = B \cdot \varepsilon^{i\gamma t}$$

in (1), so entsteht das Paar (2):

$$\left.\begin{aligned}(\omega_1{}^2 - \alpha^2 - \gamma^2)A - 2i\alpha\gamma B = 0\\ 2i\alpha\gamma \cdot A + (\omega_2{}^2 - \alpha^2 - \gamma^2)B = 0\end{aligned}\right\}. \quad (2)$$

Wenn die Gleichungen von (2) miteinander in Einklang sein sollen, muß die Determinante der Koeffizienten von A und B Null sein, also

$$(\omega_1^2 - \alpha^2 - \gamma^2)(\omega_2^2 - \alpha^2 - \gamma^2) - 4\alpha^2\gamma^2 = 0$$

oder

$$\gamma^4 - (\omega_1^2 + \omega_2^2 + 2\alpha^2)\gamma^2 + (\omega_1^2 - \alpha^2)(\omega_2^2 - \alpha^2) = 0.$$

Setze $\omega_1 = \omega_0 - b$, und $\omega_2 = \omega_0 + b$, so geht die Gleichung über in

$$\gamma^4 - 2(\omega_0^2 + b^2 + \alpha^2)\gamma^2 + (\omega_0^2 + b^2 - \alpha^2)^2 - 4\omega_0^2 b^2 = 0,$$

woraus

$$\gamma^2 = (\omega_0^2 + b^2 + \alpha^2) + 2\sqrt{(b^2 + \alpha^2)\,\omega_0^2 + \alpha^2 b^2}.$$

Die Winkelgeschwindigkeit α ist stets sehr klein gegen die Frequenz ω_0.

Setzt man die Anisotropie als gering voraus, so daß auch $b << \omega_0$, so kann man das zweite Glied $\alpha^2 b^2$ unter dem Wurzelzeichen ohne weiteres vernachlässigen und erhält für die vier Wurzeln:

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= \omega_0 + \sqrt{b^2 + \alpha^2}\\ \gamma_2 &= -\gamma_1\\ \gamma_3 &= \omega_0 - \sqrt{b^2 + \alpha^2}\\ \gamma_4 &= -\gamma_3.\end{aligned}$$

Es gibt also vier Resultate für

$$\chi = \xi + i\eta = A\varepsilon^{i\gamma t} + iB\varepsilon^{i\gamma t},$$

die, für $b = 0$, in den vorigen Fall übergehen. Das ist eine Bedingung, zugleich Kontrolle. Wir stellen jetzt eine zweite Bedingung auf, nämlich, daß für $b \neq 0$, und $\alpha = 0$ (also zwar Anisotropie, aber keine Rotation), die Bewegung in der $(\xi\eta)$-Ebene sich zerlegen läßt in eine Schwingung von der Frequenz ω_1 in der ξ-Richtung, und eine von der Frequenz ω_2 in der η-Richtung.

Untersuchen wir dieses, so wird, für $\alpha = 0$:

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= -\gamma_2 = \omega_0 + b = \omega_2\\ \gamma_3 &= -\gamma_4 = \omega_0 - b = \omega_1.\end{aligned}$$

Von den vier Wurzelpaaren:

$$\begin{aligned}&\xi_1 = A_1\,\varepsilon^{i\omega_2 t}, \quad \xi_2 = A_2\,\varepsilon^{-i\omega_2 t}, \quad \xi_3 = A_3\,\varepsilon^{i\omega_1 t}, \quad \xi_4 = A_4 \cdot \varepsilon^{-i\omega_1 t}\\ &\eta_1 = B_1\,\varepsilon^{i\omega_2 t}, \quad \eta_2 = B_2\,\varepsilon^{-i\omega_2 t}, \quad \eta_3 = B_3\,\varepsilon^{i\omega_1 t}, \quad \eta_4 = B_4 \cdot \varepsilon^{-i\omega_1 t}\end{aligned}$$

müssen daher $A_1 = A_2 = B_3 = B_4 = 0$ sein, sobald $\alpha = 0$ wird, und dies wird erfüllt, wenn man A_1, A_2, B_1 und B_2 aus der ersten Gleichung

der Gruppe (2) berechnet; und A_3, A_4, B_3 und B_4 aus der zweiten. Man kann dann allgemein schreiben:

$$A_1 = 2ia\gamma_1 \frac{C_1}{4\omega_0 b}, \quad A_2 = 2ia\gamma_2 \frac{C_2}{4\omega_0 b},$$

$$B_1 = [(\omega_0 - b)^2 - a^2 - \gamma_1^2] \frac{C_1}{4\omega_0 b}, \quad B_2 = [(\omega_0 - b)^2 - a^2 - \gamma_2^2] \frac{C_2}{4\omega_0 b}.$$

Durch das Hinschreiben des Nenners werden die Formeln einfach, wenn $a = 0$, und zwar

$$A_1 = A_2 = 0, \text{ und } B_1 = -C_1;\ B_2 = -C_2$$

und ferner:

$$A_3 = [(\omega_0 + b)^2 - a^2 - \gamma_3^2] \frac{C_3}{4\omega_0 b}, \quad A_4 = [(\omega_0 + b)^2 - a^2 - \gamma_4^2] \frac{C_4}{4\omega_0 b},$$

$$B_3 = -2ia\gamma_3 \frac{C_3}{4\omega_0 b}, \quad B_4 = -2ia\gamma_4 \frac{C_4}{4\omega_0 b},$$

so daß nun für $a = 0$

$$\begin{cases} \xi_1 = 0 \\ \eta_1 = -C_1\, \varepsilon^{i\omega_1 t} \end{cases} \qquad \begin{cases} \xi_2 = 0 \\ \eta_2 = -C_2\, \varepsilon^{-i\omega_1 t} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \xi_3 = C_3 \cdot \varepsilon^{i\omega_1 t} \\ \eta_3 = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} \xi_4 = C_4 \cdot \varepsilon^{-i\omega_1 t} \\ \eta_4 = 0. \end{cases}$$

Und hiermit ist die zweite Grenzbedingung erfüllt, und kann man die Formeln für $\xi_k = A_k\, \varepsilon^{i\gamma_k t}$ und $\eta_k = B_k \cdot \varepsilon^{i\gamma_k t}$ hinschreiben.

Die gefundenen vier Gruppen ξ_k und η_k liefern die Spektralerscheinung noch nicht, da die ausgesandte Strahlungsenergie in der Umgebung der rotierenden Moleküle beobachtet wird und man demnach zunächst zum festen Achsenkreuz übergehen muß.

Dieser Übergang wird durch die Beziehung gebildet:

$$x_k + iy_k = (\xi_k + i\eta_k) \cdot \varepsilon^{iat}$$
$$= (A_k + iB_k)\, \varepsilon^{i(\gamma_k + a)t}.$$

Denkt man sich den Beobachter einfachheitshalber in der y-Achse, so kommt es auf die Bewegung in der x-Richtung an.

Und diese ist:

$$x_1 = \frac{C_1}{2b}(b - a + \sqrt{b^2 + a^2}) \cdot \sin(\omega_0 + a + \sqrt{b^2 + a^2})\, t,$$

$$x_2 = \frac{C_2}{2b}(b + a + \sqrt{b^2 + a^2}) \cdot \sin(\omega_0 - a + \sqrt{b^2 + a^2})\, t,$$

$$x_3 = \frac{C_3}{2b}(b + a + \sqrt{b^2 + a^2}) \cdot \cos(\omega_0 + a - \sqrt{b^2 + a^2})\, t,$$

$$x_4 = \frac{C_4}{2b}(b - a + \sqrt{b^2 + a^2} \cdot \cos(\omega_0 - a - \sqrt{b^2 + a^2})\, t,$$

ein Quadruplet demnach.

Man kann für die Frequenz schreiben

$$\omega = \omega_0 \pm a \pm \sqrt{b^2 + a^2}.$$

Dieser Ausdruck stellt, in einem $(\omega\,a)$-Diagramm, vier Hyperbeln dar, welche die a-Achse, durch ω_0 gelegt, zur gemeinsamen Asymptote

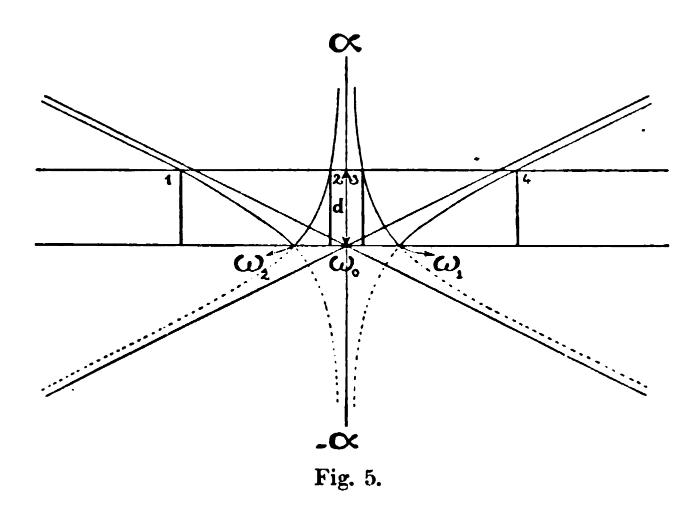


Fig. 5.

haben, während die anderen Asymptoten Linien durch den Punkt ω_0 sind, deren Gleichung lautet:

$$a = \pm \, {}^1\!/_2 \, (\omega - \omega_0).$$

Das negative Vorzeichen gehört zur anderen Asymptote der Hyperbeln 1 und 3, und das positive Vorzeichen zu der von 2 und 4.

Im Endlichen besitzen die vier Hyperbeln zwei Schnittpunkte, und zwar auf der ω-Achse in den Punkten $\omega_0 - b\,(\omega_1)$ und $\omega_0 + b\,(\omega_2)$.

Zieht man die Linie $a = d$, so kann man die Stelle des zugehörigen Quadruplets im ω-Spektrum sofort angeben.

Das Licht einer rotierenden anisotropen Elementarlichtquelle kann daher zerlegt werden in vier Linien, die sich symmetrisch um die Stelle ω_0 gruppieren.

Fängt das Molekül an langsamer zu rotieren (die Linie $a = d$ fällt), so ziehen sich die Linien des Quadruplets zusammen, bis (1) und (2) die Lage ω_2, und (3) und (4) die Lage ω_1 einnehmen, für $a = 0$.

Fängt dagegen das Molekül an schneller zu rotieren, so entfernen sich die Linien von den Stellen ω_1 und ω_2. Die inneren Linien (2, 3) rücken stets langsamer (asymptotisch) in der Richtung von ω_0, also

nach einander zu. Die äußeren Linien (1, 4) entfernen sich bald nach beiden Seiten mit einer Geschwindigkeit proportional der Winkelgeschwindigkeitszunahme der Lichtquelle.

Wenn daher für die Bewegung in der (xy)-Ebene das Anisotropiemaß (in b) zum Ausdruck gebracht wäre, würde man für eine bestimmte Frequenz ω_0 die Stelle der vier Spektrallinien angeben können, bei jeder Winkelgeschwindigkeit α.

Bezüglich der Intensitätsverhältnisse der vier Linien jedoch sagen die Grenzbedingungen nichts aus. Die Größen können für jede der vier Hyperbeln verschieden sein und auf jeder Hyperbel von Punkt zu Punkt variieren.

Wenn beim Übergang zum isotropen Fall die C_1 und C_4 nur nicht unendlich groß werden, so zieht die Erscheinung sich an der Stelle ω_0 zusammen.

Ferner kann man es für wahrscheinlich halten, daß für $\alpha = 0$, $C_1 = C_2$ und $C_3 = C_4$ wird, und daß $C_1(\alpha) = C_2(-\alpha)$, $C_3(\alpha) = C_4(-\alpha)$ und umgekehrt, jedoch wäre dies aber auch das einzige, was man vermuten könnte.

Zwar wird dies am einfachsten dadurch erfüllt, daß man $C_{1,4}(\alpha) = C_{2,3}(\alpha) =$ konstant setzt, aber was sich hieraus für die Intensitätsverteilung des von einer Gasmenge herrührenden Lichtes ergibt, ist bestimmt der Wahrheit zuwider, da, wie nachher ausgeführt wird, die Rotationsgeschwindigkeit dann die von einer Elementarlichtquelle ausgesandte Strahlungsenergie derart beherrscht, daß ein zufällig schneller rotierendes Molekül mehr elektromagnetische Energie aussenden würde, als ein sich langsamer drehendes.

Bezüglich eines Wärmespektrums würde hier nichts einzuwenden sein, da eine schnellere Rotation auf eine höhere Temperatur hindeuten würde, und dies wiederum auf größere Ausstrahlung; aber in dem Falle, welcher in diesem Paragraphen vorausgesetzt wird, verläuft die Untersuchung in einer anderen Richtung.

Hier denken wir uns ja im Molekül ein anisotrop gebundenes Elektron mit einer bestimmten Schwingungsenergie, welche durch Ausstrahlung abnimmt.

Während wir von der Dämpfung durch Strahlung und den Störungen absehen, haben wir die Frage zu beantworten versucht: Welchen Einfluß übt die Rotation des Moleküls auf die Zusammensetzung des von einem Elektron ausgestrahlten Lichtes aus?

Die Anisotropie der Bindung erzeugte vier Linien, deren gegenseitigen Abstände durch die Rotationsgeschwindigkeit bedingt werden.

Die Intensitätsverhältnisse der Komponenten ließen sich jedoch nicht bestimmen, so daß nun auch der Gesamteffekt, den die sehr vielen Moleküle mit verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten eines leuchtenden Gases hervorrufen, sich nicht ohne weiteres vorher theoretisch ableiten läßt. Um zu zeigen, wohin uns die Annahme $C_k(\alpha) =$ konstant führt, führen wir die Berechnung aus, obwohl sie durch das Ergebnis nicht bestätigt wird.

Ein Blick auf die Gleichungen der vier Komponenten (S. 26) zeigt, daß dann die Linien (2, 3) zwischen ω_1 und ω_2 heller sind, als diejenigen, welche auf beiden Seiten außerhalb liegen (1, 4).

Ein ruhendes Molekül besitzt jedoch ein Duplet mit gleichwertigen Komponenten in ω_1 und ω_2.

Denken wir uns dem Molekül eine gleichförmig beschleunigte (positive) Rotation erteilt, so spaltet sich jede der Komponenten des Duplets und es entsteht ein Quadruplet. Anfangs sind diese vier Komponenten gleich hell. Die Linien 1 und 4 entfernen sich, bald mit gleichförmiger Geschwindigkeit, während sie zugleich an Helligkeit abnehmen.

Die Linien 2 und 3 bewegen sich immer langsamer (asymptotisch) zur Mitte hin, und nehmen an Leuchtkraft zu. Es wäre nun erwünscht, daß z. B. die Linie 2 an Intensität um den Betrag zunehmen würde, um den die Linie 1 abnimmt. Hier, wo die C's konstant angenommen werden, trifft dies jedoch nicht zu, wie sich durch eine einfache Rechnung zeigen läßt.

Fahren wir jedoch weiter fort und nehmen wir an, daß in einem zweiatomigen Gas die Anzahl Moleküle, deren Rotationsgeschwindigkeit zwischen α und $\alpha + d\alpha$ liegt, proportional:

$$\varepsilon^{-\frac{\Theta \alpha^2}{2KT}} \cdot d\alpha.$$

Da die Erscheinung der Spektrallinien nach beiden Seiten von ω_0 symmetrisch sein wird, kann man sich bei der Untersuchung der Intensitätsverteilung im ω-Spektrum auf die Umgebung von beispielsweise ω_2 beschränken.

Aus der Beziehung

$$\omega = \omega_0 - \alpha + \sqrt{b^2 + \alpha^2} \quad (\alpha \text{ pos. und neg.})$$

folgt:

$$d\omega = d\alpha \left[-1 + \frac{\alpha}{\sqrt{b^2 + \alpha^2}} \right].$$

Die Intensitätsverteilung ist daher:

$$Id\omega = {}^1/_2 \frac{C^2}{4b^2} \cdot [b + \alpha + \sqrt{b^2 + \alpha^2}]^2 \cdot \frac{\sqrt{b^2 + \alpha^2}}{\alpha - \sqrt{b^2 + \alpha^2}} \cdot \varepsilon^{-\frac{\Theta \alpha^2}{2KT}} \cdot d\omega.$$

Für das mittlere Quadrat der Rotationsgeschwindigkeit kann man setzen

$$\overline{\alpha^2} = \frac{2KT}{\Theta}.$$

Wenn die Anisotropie so gering ist, daß $b^2 << \frac{2KT}{\Theta}$, so kann man ohne weiteres für die Intensitätsverteilung die Näherungsformel setzen:

$$Id\omega = K \cdot \alpha^4 \cdot \varepsilon^{-\frac{\Theta \alpha^2}{2KT}} \cdot d\omega,$$

und zugleich $\omega = \omega_0 + \frac{b^2}{2\alpha}$.

Für kleines α sind diese Formeln wenig genau. Für $\alpha = 0$ würde sogar hier die Intensität $I = 0$ sein, während die exakte Formel einen Wert liefert. Dieser verschwindet jedoch gegen die Intensität bei großen Werten von α.

Untersucht man, für welchen α-Wert die Intensität ein Maximum besitzt, so ergibt sich dieser aus

$$\frac{dI}{d\alpha} = K \cdot \alpha^3 \left(4 - \frac{\Theta \alpha^2}{2KT}\right) \cdot \varepsilon^{-\frac{\Theta \alpha^2}{2KT}} = 0$$

zu

$$\alpha_m = 2\sqrt{\frac{KT}{\Theta}} = \overline{\alpha}\sqrt{2};$$

im ω-Spektrum also an der Stelle

$$\omega_m = \omega_0 + \frac{b^2}{2\alpha_m} = \omega_0 + {}^1/_4 b^2 \sqrt{\frac{\Theta}{KT}}.$$

Eine Untersuchung der Umgebung von ω_1 führt auf ein zweites Maximum an der Stelle

$$\omega_m = \omega_0 - \frac{b^2}{2\alpha_m} = \omega_0 - {}^1/_4 b^2 \sqrt{\frac{\Theta}{KT}}.$$

Das Duplet liegt daher zwischen ω_1 und ω_2.

Obige Berechnungen wurden für den Fall ausgeführt, daß keine äußere Kraft auf die Elektronen wirkt.

Sommerfeld[1]) hat, nicht ohne Erfolg, den Zeemaneffekt für ein anisotrop gebundenes Elektron berechnet und mit den Beobachtungen von Paschen und Back[2]) verglichen.

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 40, 748, 1913.
2) F. Paschen und E. Back, Ann. d. Phys. 39, 897, 1912.

Eine Besprechung dieser Abhandlung fällt nicht in den Rahmen unserer Arbeit.

Obschon wir noch nicht imstande waren, die Intensitätsverteilung in einer Spektrallinie eines Gases zufriedenstellend abzuleiten, so glauben wir doch darauf hindeuten zu dürfen, daß bei einer Winkelgeschwindigkeit α, falls diese für alle Moleküle dieselbe wäre, die Anisotropie ein Quadruplet hervorruft, wobei die gegenseitigen Abstände durch die Winkelgeschwindigkeit α bedingt werden, und die Intensitäten der inneren Komponenten größer sind, als die der äußeren.

§ 5. Das Elektron im Atom isotrop gebunden. Gesamteinfluß der Translation und Rotation.

In § 3 wurde angenommen, daß Schwingungs- und Rotationszentrum zusammenfallen. Eine Spektrallinie wird dann durch Rotation nicht verbreitert.

Jedoch besteht die Möglichkeit, daß das Schwingungszentrum mit dem eines Atomes zusammenfällt, während das Rotationszentrum außerhalb im Schwerpunkt eines Moleküls liegt.

Dann tritt bei Rotation der Dopplereffekt auf, und zwar am stärksten, wenn die Rotationsachse senkrecht zur Sehachse steht.

Die von einem bestimmten Elektron herrührende Spektrallinie wird dann um ihre ursprüngliche Lage harmonisch schwingen, mit einer Frequenz gleich der Winkelgeschwindigkeit α der Rotation, und einer Amplitude proportional dem Sinus des Winkels Φ, den Seh- und Rotationsachse miteinander bilden. In Kapitel I, § 1, haben wir die Verbreiterung einer Spektrallinie für den Fall abgeleitet, daß nur Translation vorliegt. In diesem Paragraphen jedoch wollen wir die Verbreiterung durch gleichzeitige Translation und Rotation zu bestimmen versuchen, und zwar bei einem zweiatomigen Elementargas. Der Atomabstand sei l.

Die Rotationsebene wird durch den Winkel Φ zwischen der Sehachse OZ und der Rotationsachse bestimmt.

Die Lage des rotierenden Moleküls in einem beliebigen Augenblick wird durch den Winkel ψ gegeben, den die Linie l mit der Normalen der Φ-Ebene in der Rotationsebene (Azimut) bildet.

Geht das Atom durch diese Normale, so ist $\psi = 0$, und die Abweichung seiner Spektrallinie maximal. Die Geschwindigkeitskomponente (Translation + Rotation) in der Sehachse ist daher:

$$V_x = \zeta + \frac{l \cdot \alpha}{2} \sin \Phi \cdot \cos \psi,$$

wobei

$$-\infty < \zeta < \infty$$
$$0 < \alpha < \infty$$
$$0 < \Phi < \pi$$
$$0 < \psi < 2\pi.$$

Die scheinbare Frequenz ist demnach

$$\omega = \omega_0 \left[1 + \frac{\zeta}{c} + \frac{l \cdot \alpha}{2c} \sin \Phi \cos \psi\right].$$

Würde man von dem Nullpunkt 0 aus alle Rotationsgeschwindigkeiten α längs ihren Achsen als Pfeile zeichnen können, so würden die Pfeilspitzen auf einer Kugelschale in dem Abstande α mit der Dicke $d\alpha$

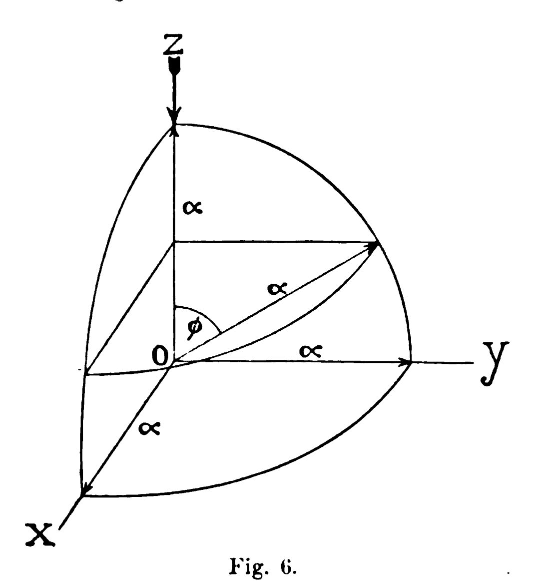


Fig. 6.

gleichmäßig nach allen Richtungen verteilt sein, da jede Rotationsebene der Lage nach gleich wahrscheinlich ist. Von der Mitte 0 aus würde die Anzahl Punkte in den aufeinanderfolgenden konzentrischen Lagen für den Fall eines zweiatomigen Gases [1]) proportional

$$\alpha \cdot \varepsilon^{-\frac{\Theta \alpha^2}{2KT}} \cdot d\alpha.$$

sein.

Für einen Beobachter in der Z-Achse sind es die Komponenten $\perp$ auf diese Richtung ($\sin \Phi$), worauf es ankommt, während alle

1) Vgl. Kap. 3, § 2.

Winkel ψ zwischen 0 und 2π gleich wahrscheinlich sind. Die Anzahl Moleküle, die daher eine Translationsgeschwindigkeit zwischen ζ und $\zeta + d\zeta$, eine Rotationsgeschwindigkeit zwischen α und $\alpha + d\alpha$ besitzt, sich auf einem Kegelmantel zwischen Φ und $\Phi + d\Phi$ befindet, und ein Azimut zwischen ψ und $\psi + d\psi$ hat, ist proportional:

$$\frac{1}{4\pi} A \cdot \varepsilon^{-\frac{m\zeta^2}{2KT}} \cdot d\zeta \cdot \alpha \cdot \varepsilon^{-\frac{\Theta\alpha^2}{2KT}} \cdot d\alpha \cdot \sin\Phi \cdot d\Phi \cdot d\psi.$$

Diese Anzahl hat die scheinbare Frequenz

$$\omega = \omega_0 \left[1 + \frac{\zeta}{c} + \frac{l \cdot \alpha}{2c} \sin\Phi \cos\psi \right].$$

Nimmt man nun an, daß jedes Molekül Licht gleicher Intensität ausstrahlt, so kann man aus diesen zwei Formeln die Intensitätsverteilung in der Spektrallinie berechnen.

Zu diesem Zwecke führen wir eine neue Unbekannte v ein, von der Atomgeschwindigkeit die Komponente in der Sehachse OZ, so daß nun

$$v = \zeta + {}^1/_2\, l \cdot \alpha \cdot \sin\Phi \cdot \cos\psi = c\, \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}$$

ist.

Gehen wir dann von den Veränderlichen ζ, α, Φ, ψ über zu den neuen Veränderlichen ζ, v, Φ, ψ, so kann man setzen:

$$d\zeta \cdot d\alpha \cdot d\Phi \cdot d\psi = \frac{2}{l \cdot \sin\Phi \cos\psi} \cdot d\zeta \cdot dv \cdot d\Phi \cdot d\psi.$$

Mit Hilfe der neuen Veränderlichen v läßt sich die Intensitätsverteilung wenigstens annäherungsweise offenbar ziemlich leicht berechnen.

Eliminiert man nämlich α mittels der Beziehung

$$\alpha = \frac{2(v - \zeta)}{l \cdot \sin\Phi \cdot \cos\psi}$$

und schreibt für das Trägheitsmoment Θ seinen Wert ${}^1/_4\, m\, l^2$ (m = Masse des Moleküls), so wird die gesuchte Intensitätsverteilung durch folgende Formel gegeben:

$$I(\omega)d\omega = I_1(v)\,dv = \frac{A}{\pi l^2}\,dv \int\limits_{\zeta=-\infty}^{\zeta=+\infty} \int\limits_{\Phi=0}^{\Phi=\pi} \int\limits_{\psi=0}^{\psi=2\pi} \frac{v - \zeta}{\sin\Phi^2 \cos^2\psi} \cdot$$

$$\cdot\, \varepsilon^{-\frac{m}{2KT}\left[\frac{(v-\zeta)^2}{\sin^2\Phi\cos^2\psi} + \zeta^2\right]} \cdot d\zeta \cdot d\Phi \cdot d\psi.$$

Die Ausführung der Integrationen fangen wir mit ψ und Φ an.

Die Grenzen 0 und 2π von ψ umfassen vier Perioden der Funktion, und 0 und π von Φ zwei Perioden. Die Grenzen lassen sich

daher für beide nach 0 und $\frac{\pi}{2}$ verlegen, falls man das Resultat mit $4 \cdot 2$ multipliziert. Ferner ersetzen wir zur Vereinfachung vorläufig $\frac{m}{2KT}(v-\zeta)^2$ durch a^2, so daß

$$I_1(v)\,dv = \frac{8A}{\pi l^2}\,dv \int_{\zeta=-\infty}^{\zeta=+\infty} d\zeta\,(v-\zeta)\cdot \varepsilon^{-\frac{m\zeta^2}{2KT}} \int_{\Phi=0}^{\Phi=\frac{\pi}{2}} \int_{\psi=0}^{\psi=\frac{\pi}{2}} \frac{\varepsilon^{-\frac{a^2}{\sin^2\Phi\cos^2\psi}}}{\sin\Phi\cos^2\psi}\,d\Phi\,d\psi.$$

Führen wir die letzten zwei Integrationen getrennt (i_1) aus, und führen — solange über ψ integriert wird —, $b^2 = \frac{a^2}{\sin^2\Phi}$ ein, so wird

$$i_1 = \int_{\Phi=0}^{\Phi=\frac{\pi}{2}} \frac{d\Phi}{\sin\Phi} \int_{\psi=0}^{\psi=\frac{\pi}{2}} \frac{\varepsilon^{-\frac{b^2}{\cos^2\psi}}}{\cos^2\psi}\,d\psi.$$

Bezeichnet man das zweite Integral mit i_2, so kann man setzen:

$$i_2 = \varepsilon^{-b^2} \int_{\psi=0}^{\psi=\frac{\pi}{2}} \frac{\varepsilon^{-b^2\left(\frac{1}{\cos^2\psi}-1\right)}}{\cos^2\psi}\,d\psi =$$

$$= \varepsilon^{-b^2} \int_0^\infty \varepsilon^{-b^2 \operatorname{tg}^2\psi} \cdot d\operatorname{tg}\psi =$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2b}\varepsilon^{-b^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}\sin\Phi \cdot \varepsilon^{-\frac{a^2}{\sin^2\Phi}},$$

so daß nun

$$i_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} \int_{\Phi=0}^{\Phi=\frac{\pi}{2}} \varepsilon^{-\frac{a^2}{\sin^2\Phi}}\,d\Phi = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}\varepsilon^{-a^2} \int_{\Phi=0}^{\Phi=\frac{\pi}{2}} \varepsilon^{-a^2\cot^2\Phi}\cdot d\psi.$$

Setzt man $\cot\Phi = u$, so wird

$$i_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}\varepsilon^{-a^2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{-a^2u^2}}{1+u^2}\,du.$$

Annäherungsweise ersetzen[1]) wir nun $\frac{1}{1+u^2}$ durch ε^{-u^2}, zwei Ausdrücke, die für kleine u-Werte übereinstimmen.

---

1) Vgl. Fig. 2, S. 9.

Für große u-Werte ist der Zähler des Integranten exponentiell klein [1]), so daß obige Substitution erlaubt ist, und das Resultat den gewünschten Näherungswert besitzt.

Das Integral wird daher

$$i_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} \varepsilon^{-a^2} \int_0^\infty \varepsilon^{-(a^2+1)u^2} \cdot du = \frac{\pi}{4a\sqrt{a^2+1}} \cdot \varepsilon^{-a^2},$$

worin $a^2 = \frac{m}{2KT}(v-\zeta)^2$ ist.

Das ursprüngliche Integral ist daher:

$$I_1(v)\,dv = \frac{2A}{l^2\sqrt{\frac{m}{2KT}}}\,dv \int_{\zeta=-\infty}^{\zeta=+\infty} \frac{\varepsilon^{-\frac{m}{2KT}[(v-\zeta)^2+\zeta^2]}}{\sqrt{\frac{m}{2KT}(v-\zeta)^2+1}} \cdot d\zeta.$$

Ersetzen wir in gleicher Weise wie oben annäherungsweise:

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{m}{2KT}(v-\zeta)^2+1}} \quad \text{durch} \quad \varepsilon^{-\frac{1}{2}\frac{m}{2KT}(v-\zeta)^2},$$

so folgt:

$$I_1(v)dv = \frac{2A}{l^2\sqrt{\frac{m}{2KT}}}\,dv \int_{\zeta=-\infty}^{\zeta=+\infty} \varepsilon^{-\frac{m}{2KT}\left[\zeta^2+\frac{3}{2}(v-\zeta)^2\right]} \cdot d\zeta =$$

$$= \frac{2A}{l^2\sqrt{\frac{m}{2KT}}}\,\varepsilon^{-0,6\frac{mv^2}{2KT}} \cdot dv \int_{\zeta=-\infty}^{\zeta=+\infty} \varepsilon^{-\frac{5}{2}\cdot\frac{m}{2KT}\left(\zeta-\frac{3}{5}v\right)^2} \cdot d\zeta =$$

$$= \frac{A\cdot\sqrt{\pi}}{\frac{1/_4\, m\, l^2}{KT}\cdot\sqrt{5}} \cdot \varepsilon^{-0,6\frac{mv^2}{2KT}} \cdot dv.$$

Substituieren wir schließlich $v = c\,\frac{\omega-\omega_0}{\omega_0}$, so ergibt sich die Intensitätsverteilung im ω-Spektrum:

$$I(\omega)\,d\omega = \varepsilon^{-0,6\frac{mc^2}{2KT}\left(\frac{\omega-\omega_0}{\omega_0}\right)^2} \cdot d\omega,$$

wobei der Wert des Maximums gleich 1 gesetzt wird.

---

1) Wenigstens, wenn a^2 von etwa Null verschieden ist, d. h. außerhalb der Mitte.

Vergleicht man dieses Resultat mit der Intensitätsverteilung, welche in Kapitel I § 1 für den Fall berechnet wurde, daß die Elementarlichtquelle zwar Translation, aber keine Rotation besaß, so ist ersichtlich, daß der Unterschied, wenigstens nach obiger Näherung, nur in der Gegenwart des Faktors 0,6 im Exponenten besteht.

In Wirklichkeit wird die totale Kurve etwas breiter, und daher der Faktor etwas kleiner sein als 0,6, während die exakt berechnete Kurve geringe Abweichungen von der Wahrscheinlichkeitskurve zeigen wird.

Es wird daher nicht leicht sein, bei einem zweiatomigen Gas aus der Breite einer Spektrallinie, selbst wenn Druck und Temperatur äußerst niedrig sind, mit Bestimmtheit darauf zu schließen, daß die Masse der Elementarlichtquelle das freie Atom ist, wie Fabry und Buisson[1]) aus zahlreichen und unregelmäßig geordneten Linien des zweiten H-Spektrums glaubten folgern können. In Kapitel I § 1 wurde für den Fall, daß der Dopplereffekt lediglich durch Translation entstand, die halbe Breite einer Spektrallinie bestimmt zu:

$$\triangle \lambda = 3{,}58 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda \sqrt{\frac{T}{M}},$$

wo M das Molekulargewicht bedeutet. Wenn die Elementarlichtquellen freie Atome sind, die nicht rotieren, oder die das schwingende Elektron isotrop an das Rotationszentrum (Schwerpunkt des Atoms) gebunden haben, so braucht man M in obiger Formel für die halbe Breite nur durch 0,5 M, das Atomgewicht, zu ersetzen.

Sind die Elementarlichtquellen jedoch Moleküle, so verlangt die Mitwirkung von Translation und Rotation, daß in dieser Formel an Stelle von M höchstens 0,6 M gesetzt werden darf, während die Intensitätsverteilung innerhalb der Linie einigermaßen von der Wahrscheinlichkeitskurve abweicht.

Von Wasserstoff sind die bekannten Linien aus dem ersten Spektrum für eine diesbezügliche Entscheidung nicht geeignet. Die Linien H_α, H_β sind enge Doppellinien mit sehr ungleichen Komponenten, deren Breiten nicht nur nach Violett hin zunehmen, sondern auch jede bezüglich unserer Annahmen zu breit sind, was besonders bei sehr tiefen Temperaturen ersichtlich wird.

Ferner wurde gerade an dieser Serie „diffuser" Linien der Starkeffekt sehr deutlich nachgewiesen, so daß man an eine andere inner-

1) Fabry et Buisson, Journ. d. Phys. 1912, S. 454.

atomische Stellung und Bindung des Elektrons, wie oben angenommen, denken muß.

Die Linien des zweiten Spektrums scheinen sich dafür viel besser zu eignen. Fabry und Buisson finden für diese bei Zimmertemperatur durch Verschiebung der Glasplatten dieselbe Interferenzgrenze, und indem sie davon Gebrauch machen, gelangen sie zu der Masse der Elementarlichtquelle, und bestimmen dieselbe zu $m \triangleq 1$ (0,5 M); die Abweichungen von der Einheit sind tatsächlich äußerst gering (einige Prozent zu groß). Würde man jedoch molekulare Translation und Rotation verantwortlich machen, so würde auf genanntem Wege $M = 1,74$ abgeleitet werden können.

Nach den letzten Angaben zu urteilen, ist die Auffassung, daß das Atom die Lichtquelle des zweiten H-Spektrums ist, die am meisten wahrscheinliche.

Es würde jedoch nicht unerwünscht sein, wenn die Messungen auch bei sehr tiefen Temperaturen ausgeführt, und zugleich die Intensitätskurven nach der Methode von P. P. Koch[1]) bestimmt werden würden, um Abweichungen von der Wahrscheinlichkeitskurve feststellen zu können.

Vielleicht läßt sich dann auch durch die Intensitätskurven von Linien, herrührend von anderen zweiatomigen Gasen, entscheiden, was dort die Elementarlichtquelle ist, das freie Atom oder das Molekül.

Kapitel 3.

Atomschwingungen.

§ 1.

In § 2 Kapitel 2 zeigten wir, daß, nach der Breite der Spektrallinien zu urteilen, längs einer festen Achse im Atom oder Molekül schwingende Elektronen nicht die Quelle für die sichtbaren Spektrallinien sein konnten, da diese dann durch die Rotation der Moleküle etwa tausendmal breiter sein müßten, als beobachtet wird.

Für das Ultrarot gilt dieses Bedenken nicht. Dort sind die Linien viel breiter, und werden meistens Banden genannt. So bestimmte Bjerrum[2]) aus den Messungen von Hertz[3]) die Breite der Absorptionsbande von CO_2 bei 4,3 μ zu etwa 0,1 μ; bei 14,7 μ zu etwa 1 μ.

1) P. P. Koch, Ann. d. Phys. 42, 1, 1913.
2) N. Bjerrum, Nernst-Festschrift 1912, S. 93.
3) G. Hertz, Diss. Berlin 1911, S. 22, 24.

Genauere Messungen von Burmeister[1]) und Eva v. Bahr[2]) haben zwar den Nachweis geliefert, daß diese Banden doppelt sind, aber die Breitenordnung dieser und anderer Absorptionsbanden im Ultrarot stimmt und übertrifft die der Absorptionslinien im sichtbaren Teile des Spektrums bei weitem.

Aus den Messungen von Füchtbauer und Hofmann[3]), bezüglich der Intensitätsverteilung innerhalb der Absorptionslinien im sichtbaren Teile des Spektrums, kann man sofort ableiten, daß die Breite einer jeden der D-(Na)Linien bei einem Druck von mehr als 2 Atm. etwa 4 Ångström beträgt, und der Cäsium-Linien [4555; 4593], 3 Å, und zwar bei 130° C. Wenn auch die Linien hier absichtlich durch höheren Druck und Temperatur verbreitert sind, um den Einfluß der Störungen in der freien Schwingung untersuchen zu können, so bleiben die Breiten doch beträchtlich hinter den Linien des Ultrarot zurück, welche von Gasen bei Zimmertemperatur und einem Druck von 1 Atm. und weniger herrühren.

Es gibt also Linien großer Wellenlänge, die ungemein breit sind, so daß man an eine Schwingung längs einer festen Achse denken kann, und zwar eine Schwingung der elektrisch geladenen Massenteilchen, welche das Molekül bilden.

Die Annahme dieser Schwingungen rührt von Drude[4]) her, der durch die Dispersionserscheinungen im Ultrarot fester Körper darauf geführt wurde.

Bei den Gasen gibt uns die Breite und Intensitätsverteilung der Spektrallinien in diesem Gebiet dafür auch einen Fingerzeig[5]).

§ 2. Zweiatomige Gase.

Gehen wir aus von einem zweiatomigen Gas. In einem Molekül sei das eine Atom m_1 in einem Abstand l von dem anderen[6]) m_2.

1) W. Burmeister, Diss. Berlin 1913, S. 31.

2) E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 72, 1913.

3) Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Physik **43**, 117, 1914.

4) P. Drude, Ann. d. Physik **14**, 682, 1904.

5) Man kommt hierdurch für die breiten Linien des Wärmespektrums gewissermaßen auf die Auffassung von W. H. Julius zurück, der zuerst auf die Eigenschwingungen der Atome hingewiesen hat. In seiner Dissertation (Utrecht 1888): „Das Wärmespektrum und die Schwingungsperioden der Moleküle einiger Gase“, gibt er über die etwaigen Ursachen der Linienverbreiterung Betrachtungen (siehe l. c. S. 127 u. f.), die durch dieses Kapitel ergänzt werden.

6) m_1 und m_2 vorläufig als Massenpunkte aufzufassen.

Bezeichnet man die Verschiebung von m_1 in der Verbindungslinie mit ξ_1 und von dem andern Atom mit ξ_2, beide positiv gerechnet, wenn die Abweichung von dem Schwerpunkt hinweg gekehrt ist, so ist die Abstandsänderung $\xi_1 + \xi_2$.

Um die Berechnung einfach zu gestalten, lassen wir den Schwerpunkt des Moleküls stets an derselben Stelle, so daß

$$m_1 (r_1 + \xi_1) = m_2 (r_2 + \xi_2).$$

Die Kraft, womit die Atome nach ihrer Gleichgewichtslage zurückgetrieben werden, stellen wir uns vorläufig ausschließlich quasi-elastisch vor, also gleich

$$-f(\xi_1 + \xi_2) = -f\frac{m_1 + m_2}{m_2}\xi_1 = -f\frac{m_1 + m_2}{m_1}\xi_2,$$

so daß die Differentialgleichungen für die beiden Atome eines nichtrotierenden Moleküls so geschrieben werden können:

$$\begin{cases} \ddot{\xi}_1 + f\dfrac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}\xi_1 = 0 \\ \ddot{\xi}_2 + f\dfrac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}\xi_2 = 0. \end{cases}$$

Die gemeinschaftliche Eigenfrequenz ist daher

$$\omega_0 = \sqrt{f\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}},$$

welche im Spektrum in Erscheinung treten kann, wenn die Atome eine elektrische Ladung tragen. Wenn das Molekül rotiert, so erfahren die Atome den Einfluß der Zentrifugalkraft K, nach außen gerichtet:

$$K = m_1 (r_1 + \xi_1)\alpha^2 = m_2 (r_2 + \xi_2)\alpha^2$$

wobei $r_1 + r_2 = l$, $m_1 (r_1 + \xi_1) = m_2 (r_2 + \xi_2)$ ist, und α die Winkelgeschwindigkeit bedeutet.

Obige Gleichungen lauten daher:

$$\ddot{\xi}_1 + \omega_0^2\xi_1 = \frac{K}{m_1} = (r_1 + \xi_1)\alpha^2$$

$$\ddot{\xi}_2 + \omega_0^2\xi_2 = \frac{K}{m_2} = (r_1 + \xi_2)\alpha^2$$

oder

$$\ddot{\xi}_1 + (\omega_0^2 - \alpha^2)\xi_1 = r_1\alpha^2$$

$$\ddot{\xi}_2 + (\omega_0^2 - \alpha^2)\xi_2 = r_2\alpha^2.$$

Die Lösungen dieser Gleichungen sind:

$$\xi_1 = r_1\frac{\alpha^2}{\omega_k^2} + \frac{A}{m_1}\cos\omega_k t$$

$$\xi_2 = r_2 \frac{a^2}{\omega_k^2} + \frac{A}{m_2} \cos \omega_k t,$$

worin $\omega_k^2 = \omega_0^2 - a^2$.

Der Atomabstand ist demnach geworden:

$$l_a = l_0 \left(1 + \frac{a^2}{\omega_k^2}\right) \triangleq l_0,$$

und die Frequenz

$$\omega_k = \sqrt{\omega_0^2 - a^2} \triangleq \omega_0.$$

Dies gilt in der rotierenden Schwingungsachse. Nach Kapitel 2 § 2 wird dann ein Außenstehender ein Duplet beobachten von den Frequenzen

$$\omega = \omega_k + a \text{ und } \omega = \omega_k - a.$$

Untersuchen wir, wohin dies bezüglich der Emission (und Absorption) eines Gases, als Ganzes, führt.

Die Rotation eines Moleküls kann im allgemeinen zerlegt werden in Rotationen um die drei untereinander senkrechten Hauptträgheitsachsen mit den Winkelgeschwindigkeiten a_1, a_2 und a_3.

Es ist naheliegend, bei einem zweiatomigen Molekül eine dieser Achsen (z. B. 3) in die Verbindungslinie l der Atome zu legen. Versuche über die spezifische Wärme von Gasen weisen darauf hin, daß eine Rotation um diese Achse bei zweiatomigen Gasen nicht in Erscheinung tritt, und daher wahrscheinlich nicht existiert.

Diese Achse (3) kann daher außer Betracht bleiben [1]).

Die beiden anderen Rotationen a_1 und a_2, deren Achsen senkrecht zur Schwingungsachse stehen, werden jedoch ihren Einfluß ausüben.

Sieht man von der Polarisationsrichtung ab, so ist, was die Frequenzen anlangt, die Lage des rotierenden Moleküls für den Beobachter gleichgültig, und kommt es für die Ausstrahlung eines Gases also lediglich auf die Trägheitsmomente Θ_1 und Θ_2 an, und die Rotationsverteilung über die mitwirkenden Moleküle. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Rotationsgeschwindigkeiten um die Hauptträgheitsachsen 1 und 2 zwischen (a_1, a_2) und $(a_1 + da_1, a_2 + da_2)$ liegen, sei proportional:

$$\varepsilon^{-\frac{\Theta_1 a_1^2 + \Theta_2 a_2^2}{2KT}} \cdot da_1 \cdot da_2.$$

1) Bjerrum (l. c.), der zuerst wieder Atomschwingungen bei Gasen annahm, denkt sich die Rotationsachse in einer beliebigen Lage bezüglich der Schwingungsachse, so daß die Absorptionslinien Triplets sein würden, bestehend aus einer schmalen, aber deutlichen Linie in der Mitte, zwischen zwei breiten, jedoch unscharfen Linien. Dies wurde bis heute noch nicht beobachtet.

Legen wir durch α_1 und α_2 eine Ebene. In derselben bildet die Rotationsachse α in einem bestimmten Augenblick den Winkel Φ mit beispielsweise der α_1-Achse.

Dann gelten folgende Beziehungen:

$$\alpha = \sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}, \quad \operatorname{tg} \Phi = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}.$$

Geht man von den Veränderlichen α_1 und α_2 über zu α und Φ, so besteht zwischen den Flächenelementen der Zusammenhang:

$$d\alpha \cdot d\Phi = \begin{vmatrix} \frac{\delta \alpha}{\delta \alpha_1} & \frac{\delta \alpha}{\delta \alpha_2} \\ \frac{\delta \Phi}{\delta \alpha_1} & \frac{\delta \Phi}{\delta \alpha_2} \end{vmatrix} d\alpha_1\, d\alpha_2,$$

oder

$$d\alpha_1\, d\alpha_2 = \alpha\, d\alpha \cdot d\Phi.$$

Die Anzahl Moleküle, welche demnach eine Rotationsgeschwindigkeit zwischen α und $\alpha + d\alpha$ hat, ist proportional:

$$\alpha\, d\alpha \int_0^{2\pi} \varepsilon^{-\frac{\alpha^2}{2KT}(\Theta_1 \cos^2 \Phi + \Theta_2 \sin^2 \Phi)} \cdot d\Phi = \alpha \cdot \varepsilon^{-\frac{\Theta \alpha^2}{2KT}} \cdot d\alpha,$$

da im vorliegenden Falle eines zweiatomigen Gases die beiden Trägheitsmomente einander gleich sind; $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta$.

Die Rotationsgeschwindigkeit α ist die Ursache, daß ein Außenstehender das Duplet $\omega = \omega_k \pm \alpha$ beobachtet, so daß man für α setzen kann $\alpha = \pm(\omega - \omega_k)$, während $d\alpha = \pm d\omega$, womit der Übergang von der Anzahl Elementarlichtquellen zur Intensitätsverteilung $I(\omega)$ erhalten wird.

Diese ist nun offenbar

$$I(\omega)\, d\omega \sim \omega - \omega_k \cdot \varepsilon^{-\frac{\Theta}{2KT}(\omega - \omega_k)^2} \cdot d\omega.$$

Wenn auf der Abszissenachse die Rotationsgeschwindigkeiten von der Mitte aus aufgetragen wären, und auf der Ordinatenachse die zugehörigen Anzahlen, so würde man links der gestrichelten Kurve folgen müssen.

Um die Intensitätskurve zu erhalten, hat man diese Hälfte nach oben umzuklappen.

Die beiden Maxima liegen, gemäß der Gleichung $\frac{dI}{d\omega} = 0$, zu beiden Seiten von ω_k in den Abständen

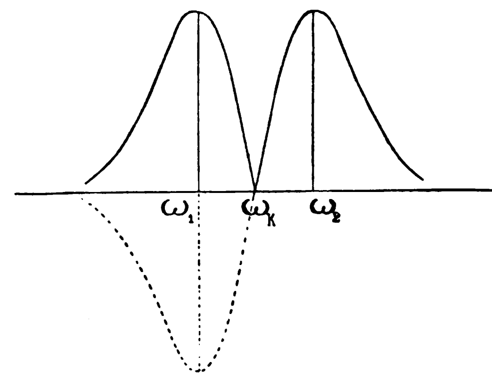


Fig. 7.

$$\omega_{1,2} - \omega_k = \pm\sqrt{\frac{KT}{\Theta}},$$

so daß

$$\omega_1 - \omega_2 = 2\sqrt{\frac{KT}{\Theta}};$$

oder im λ-Spektrum

$$2\pi c \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 \lambda_2} = 2\sqrt{\frac{KT}{\Theta}}.$$

Die Atomschwingungen zweiatomiger Gase fordern daher bei quasielastischer Bindung eine Doppellinie im Spektrum, welche im Ultrarot wiederholt beobachtet wurde.

Wenn es richtig ist, diese breiten Doppellinien der Rotation der Moleküle, aus geladenen Atomen gebildet, die längs der Verbindungslinie schwingen, zuzuschreiben, so haben wir hier eine Methode, das Trägheitsmoment Θ zu berechnen, und daraus den Trägheitsradius r ($\Theta = [m_1 + m_2] r^2$) oder den Atomabstand l, ($\Theta = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} l^2$).

Umgekehrt kann der zu findende Wert für l unsere Annahmen stützen. Derselbe ergibt sich aus der Formel:

$$l = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\pi c (\lambda_2 - \lambda_1)} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} KT}.$$

In der letzten Zeit haben Burmeister[1]) und Eva v. Bahr[2]) die ultraroten Absorptionsspektren einiger Gase untersucht. Eva v.

1) W. Burmeister, Diss. Berlin 1913.
2) E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. 16, 710, 1150, 1914.

Bahr findet bei CO in Übereinstimmung mit Burmeister, außer einer äußerst schwachen Bande bei 2,35 μ, deren Herkunft nicht ganz sicher scheint, ein deutliches Duplet[1]) mit den Maxima [4,62; 4,74 μ]; mehr liegt bei ihrer Untersuchung bis etwa 20 μ nicht vor.

Berechnen wir hieraus den Abstand l von dem C-Atom (12) bis zu dem O-Atom (16), so wird

$$l = \frac{4{,}62 \cdot 4{,}74 \cdot 10^{-8}}{\pi \cdot 3{,}10^{10} \cdot 0{,}12 \cdot 10^{-4}} \sqrt{\frac{28}{192} RT},$$

oder indem wir einsetzen $R = 8{,}31 \cdot 10^7$, und $T = 288^0$,

$$l = 1{,}14 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

In ihrer zweiten Mitteilung gibt E. v. Bahr eine Kurve des einzigen Absorptionsduplets von HCl.

Von den sekundären Maxima und Minima, die E. v. Bahr auf diesem Duplet glaubt angeben zu können, und welche dann eine Rotationsverteilung in Quanten nachweisen würden, sehen wir hier ab.

Indem wir nur dem allgemeinen Gang folgen, welcher übereinstimmt mit der Kurve, die kurz vorher Burmeister (l. c., S. 17) mit etwas andern Hilfsmitteln bestimmte, können wir obige Berechnung des Atomabstandes l für HCl wiederholen. Jetzt sind die Maxima [3,40 3,55 μ], und die Atomgewichte $H = 1$ und $Cl = 35$, so daß

$$l = \frac{3{,}40 \cdot 3{,}55 \cdot 10^{-8}}{\pi \cdot 3{,}10^{10} \cdot 0{,}15 \cdot 10^{-4}} \sqrt{\frac{36}{35} RT},$$

oder

$$l = 1{,}34 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Auch HBr hat eine einzelne Absorptionsdoppelbande[2]), und zwar mit den Maxima [3,84; 4,01 μ].

Für die Atomgewichte $H = 1$ und $Br = 80$, würde der Abstand l werden:

$$l = \frac{3{,}84 \cdot 4{,}01 \cdot 10^{-8}}{\pi \cdot 3{,}10^{10} \cdot 0{,}17 \cdot 10^{-4}} \sqrt{\frac{81}{80} RT},$$

oder

$$l = 1{,}49 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Burmeister und andere, haben festgestellt, daß keine Absorption im Ultrarot zwischen 1 μ und 20 μ besteht bei H_2, O_2, N_2, Cl_2 und Br_2.

Wir glauben den Schluß ziehen zu können, daß die Atomschwingungen bei Elementargasen im Spektrum deshalb nicht in Er-

1) Siehe Fig. l. c. S. 712.

2) W. Burmeister, l. c. S. 17.

scheinung treten können, weil die Moleküle dieser Gase aus zwei ungeladenen Atomen bestehen.

Die Abwesenheit eines elektrischen Momentes ist dann zugleich der Grund, weshalb die Elementargase keine Abweichung von dem Clausius-Mossottischen Gesetz zeigen, angewandt bei konstantem Druck und veränderlicher Temperatur:

$$\varepsilon - 1 = \varrho \cdot \text{konst.}$$

(ε die sog. Dielektrizitätskonstante des Gases, ϱ die Dichte). Von den zweiatomigen Verbindungsgasen besitzen die Moleküle ein elektrisches Moment μ. Bei der Bestimmung von ε werden diese elektrischen Dipole den Betrag nach Clausius-Mossotti, also herrührend von dem Einfluß der Verschiebungselektronen, erhöhen, und zwar um so mehr, in dem Maße wie die Wärmebewegung weniger störend auf die Orientierung des Moments in Richtung der äußeren elektrischen Kraft einwirkt, also bei tiefen Temperaturen.

Die Dielektrizitätskonstante eines Verbindungsgases muß daher, selbst bei konstanter Dichte, zunehmen, wenn die Temperatur abnimmt. Nach Berechnungen von Debye[1]) kann man eine Abweichung von dem Clausius-Mossottischen Gesetz erwarten bis:

$$\varepsilon - 1 = \varrho \left(\text{konst.} + \frac{a}{T}\right).$$

Da dieses jedoch außerhalb des Rahmens dieser Untersuchung liegt, gehen wir hier nicht weiter darauf ein und bemerken lediglich, daß die Berechnung des Atomabstandes l unter der Voraussetzung ausgeführt wurde, daß die Atome Massenpunkte wären.

Die elektrischen Ladungen des Dipols brauchen in Wirklichkeit durchaus nicht in diesen Punkten sich zu befinden. Die Atome selbst haben ja Dimensionen, so daß es sehr gut möglich ist, daß die beiden Ladungen in einem kürzeren Abstand als l einander gegenüberliegen, so daß das elektrische Moment $\mu < \varepsilon l$. Der Atomabstand l zweiatomiger Verbindungsgase, aus den ultraroten Duplets berechnet, ist durchaus in Übereinstimmung mit der Vorstellung, welche man von der Länge des Durchmessers eines Moleküls hat, so daß unsere Ergebnisse die Annahme von Atomschwingungen längs einer festen Achse im Molekül stützen.

Schließlich eine Bemerkung.

Bei der Berechnung der chemischen Gaskonstanten hat Sackur[2]) den Trägheitsradius r eines Moleküls nötig.

---

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **13**, 97, 1912.

2) O. Sackur, Nernst-Festschrift 1912, S. 415.

Er nimmt hierfür als angenäherten Wert den Radius eines als Kugel gedachten Moleküls, abgeleitet aus der van der Waalsschen Konstante b.

Später[1]) werden von ihm Werte gebraucht, welche für den Molekülradius nach der Theorie von Clausius-Mossotti aus dem Brechungsexponenten n zu bestimmen sind.

Berechnen wir aus dem Abstand der Doppelbanden den Trägheitsradius r für die oben genannten drei Gase $[\Theta = (m_1 + m_2) r^2]$, und vergleichen wir die Resultate mit den Werten, die Sackur gebraucht, so zeigt sich ein nicht geringer Unterschied auch für die chemische Konstante C:

Tabelle I.

Gas	Doppelbande	$r \cdot 10^{-8}$ cm			Chem. Konst.	
		aus $[\lambda_1 \lambda_2]$	Sackur gebraucht 1912	Sackur gebraucht 1913	Sackur 1913	
CO	$[4{,}62; 4{,}74\,\mu]$	0,566	1,57	1,25	+0,35	—0,337
HCl	$[3{,}40; 3{,}55\,\mu]$	0,22	1,60	1,37	—0,25	—1,843
HBr	$[3{,}84; 4{,}01\,\mu]$	0,165	ca. 1,65	1,50	+0,36	—1,558

Die Zahlen in der letzten Reihe wurden dadurch erhalten, daß wir in der Sackurschen Formel die von uns gefundenen Werte für den Trägheitsradius r eingesetzt haben; ausschließlich um die Unterschiede mit der vorhergehenden Reihe zu zeigen.

§ 3. Drei- und mehratomige Gase.

Bei drei- und mehratomigen Gasen steht man vor einer großen Schwierigkeit. Atomschwingungen werden im allgemeinen ja vorkommen, dafür bürgt uns das Absorptionsspektrum im Ultrarot. Unbekannt ist jedoch, wie die Atome ihre Schwingungen ausführen. Die chemische Formel eines Moleküls gibt diesbezüglich keinen befriedigenden Fingerzeig.

Denke man sich dennoch in einem ruhenden Molekül die drei Hauptträgheitsachsen. Wenn ein geladenes Atom längs einer der Achsen (z. B. 3) schwingt, so kommt es nun nicht nur auf die Winkelgeschwindigkeiten α_1 und α_2 um die beiden anderen Hauptträgheitsachsen (1 und 2) an, sondern auch auf die zugehörigen Trägheitsmomente Θ_1 und Θ_2, die nun im allgemeinen voneinander verschieden

1) O. Sackur, Ann. d. Phys. 40, 97, 98, 1913.

sind, so daß die Intensitätsverteilung[1]) im ω-Spektrum, welche wir bereits bestimmten zu

$$I(\omega)\,d\omega = (\omega - \omega_k)\,d\omega \int_0^{2\pi} \varepsilon^{-\frac{(\omega-\omega_k)^2}{2KT}(\Theta_1 \cos^2\Phi + \Theta_2 \sin^2\Phi)} \cdot d\Phi,$$

nicht mehr so einfach wird wie früher, als $\Theta_1 = \Theta_2$ war. Jedoch kann man für $\Theta_1 \cos^2\Phi + \Theta_2 \sin^2\Phi$ setzen: $\frac{\Theta_1+\Theta_2}{2} + \frac{\Theta_1-\Theta_2}{2}\cos 2\Phi$.

Es sei $2\Phi = \Psi$, so wird die Intensitätsverteilung:

$$I(\omega)\,d\omega = (\omega - \omega_k)\,\varepsilon^{-\frac{(\omega-\omega_k)^2}{2KT}\cdot\frac{\Theta_1+\Theta_2}{2}} \cdot d\omega \int_0^{\pi} \varepsilon^{\frac{(\omega-\omega_k)^2}{2KT}\cdot\frac{\Theta_2-\Theta_1}{2}\cos\psi} \cdot d\psi,$$

wobei das Integral selbst proportional ist dem Bessel-Koeffizienten nullter Ordnung.

Es ist ja

$$I_0(ix) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} \varepsilon^{x\cos\psi} \cdot d\psi,$$

während man für $x =$ klein, den vorderen Teil der Reihe

$$I_0(ix) = 1 + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{(1!)^2} + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^4}{(2!)^2} + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^6}{(3!)^2} + \ldots\ldots,$$

gebrauchen kann, und für $x =$ groß

$$I_0(ix) = \frac{\varepsilon^x}{\sqrt{\frac{\pi x}{2}}}$$

wo $x = \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{2} \cdot \frac{(\omega - \omega_k)^2}{2KT}$ ist.

Solange $\Theta = \Theta_2$ ist, bleibt x stets Null, und folglich $I_0(ix)\underset{x=0}{\equiv} 1$, wie es der Fall ist bei zweiatomigen Gasen (§ 2).

Wenn $\Theta_1 \neq \Theta_2$ ist, wird ja $I_0(ix) = 1$ an der Stelle $\omega = \omega_k$ sein, so daß wir dort eine Einsattelung haben, mit zwei Maxima auf beiden Seiten.

Wie weit diese jedoch von diesem Minimum entfernt sind, wird bedingt durch die Differenz der beiden Trägheitsmomente $\Theta_2 - \Theta_1$.

---

1) Bei diesem Gase erwartet man ein Bjerrum-Triplet. Im Experiment fehlt jedoch die scharfe Mittellinie, so daß die Rotationsachse senkrecht zur Schwingungsachse stehen muß.

Ist diese Differenz äußerst klein, so werden die Maxima nur unerheblich weniger weit auseinanderliegen, als wenn $\Theta_2 = \Theta_1$. Je größer die Differenz ist, um so näher rücken die Maxima zusammen.

Die größte Differenz erhält man, indem man eines der beiden Trägheitsmomente gleich Null setzt, z. B. $\Theta_2 = 0$, dann wird das Minimum bei $\omega = \omega_k$ selbst ganz überholt, und haben wir die Intensitätsverteilung einer einfachen Bande:

$$I(\omega)\, d\omega = \varepsilon^{-\frac{(\omega - \omega_k)^2}{2KT}\Theta_1} \cdot d\omega,$$

welche sich auf die Rotation in einer Ebene im Molekül bezieht, in welcher die Schwingung längs der festen Achse dann zugleich stattfindet.

Es treten in den Absorptionsspektren drei- und mehratomiger Gase außer vielen Doppelbanden auch einfache Banden auf, aber die Messung ist noch zu grob, als daß man einigermaßen Gewißheit bezüglich wirklicher Einfachheit einer Bande erhalten könnte.

Um überdies dann noch das Trägheitsmoment Θ zu bestimmen, müßte man dessen gewiß sein, daß die Form der Intensitätsverteilung eine reine Wahrscheinlichkeitskurve ist, und befreit von dem Einfluß des Spektralapparates. Der Vorteil einer Doppelbande ist, daß dort die Maxima am wichtigsten sind. Die Form des Ganzen muß sich zwar der theoretischen Kurve anschließen, aber so lange man nur vermuten kann, daß die Maximastellen richtig bestimmt sind, hat man von den bestehenden Messungen immerhin etwas.

Wir wollen den Trägheitsradius r einiger drei- und mehratomiger Gase aus den Doppelbanden annäherungsweise berechnen, wiederum ausgehend von den zitierten Veröffentlichungen von W. Burmeister und Eva v. Bahr.

So besitzt dann CO_2 im Ultrarot zwei Linien[1]), die außer Betrachtung bleiben, und zwei Doppelbanden, nämlich bei 2,71 μ; 2,78 μ [4,30; 4,33 μ] und [14,70; 15,05 μ].

Die Differenz der Trägheitsmomente $\Theta_2 - \Theta_1$ ist und bleibt unbekannt.

Nehmen wir jedoch an, daß die halbe Differenz maximal gleich dem Trägheitsmoment Θ von CO ist, so läßt sich aus den Maximastellen berechnen, daß man von der Reihe

$$I_0(ix) = 1 + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{(1!)^2} + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^4}{(2!)^2} + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^6}{(3!)^2} + \cdots,,$$

1) Dispersionsmessungen von C. Statescu (Phil. Mag. 30, 737, 1915) machen es wahrscheinlich, daß diese Linien anderen Ursprungs sind.

worin dann $x = \frac{\Theta}{2KT}(\omega - \omega_k)^2$, das erste Glied 1 behalten kann, ohne einen großen Fehler zu machen, da x bzw. gleich 0,043 und 0,04 sein würde.

Dadurch, daß wir nur das erste Glied nehmen, setzen wir eigentlich $\Theta_2 = \Theta_1$, und daher $I_0(ix) = 1$ statt bzw. 1,00046 und 1,0004, welche Zahlen zur obengenannten Annahme

$$\left(\frac{\Theta_2 - \Theta_1}{2}\right)_{CO_2} = (\Theta)_{CO}$$

gehören.

Wir wollen also die jedesmal einer Doppelbande zugehörigen Trägheitsradien r von CO_2 und von einigen anderen Gasen annäherungsweise berechnen, und werden dabei stets einfachheitshalber $\Theta_2 = \Theta_1 = \Theta = mr^2$ setzen, wo m die Masse eines Moleküls bedeutet.

Aus der alten Beziehung

$$\omega_1 - \omega_2 = 2\sqrt{\frac{KT}{\Theta}},$$

in λ geschrieben

$$2\pi c\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 \lambda_2} = \frac{2}{r}\sqrt{\frac{RT}{M}},$$

folgt daher für den Trägheitsradius r

$$r = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\pi c(\lambda_2 - \lambda_1)}\sqrt{\frac{RT}{M}}.$$

Aus den beiden CO_2-Doppelbanden berechnet man dann, daß das Molekül einen Trägheitsradius $r = 1{,}536 \cdot 10^{-8}$ cm hat bei der Rotation, welche die Eigenschwingung von etwa 4,31 μ in der Doppelbande[1]) [4,30; 4,33 μ] erkennen läßt; während die Doppelbande [14,70; 15,05 μ] mit größerer Genauigkeit auf eine Rotation hindeutet, wobei die Länge des Trägheitsradius $r = 1{,}56 \cdot 10^{-8}$ cm sein würde.

Wendet man, ohne weitere genügende Andeutung der Genauigkeit, obige Formel auch auf andere Doppelbanden an, welche die genannten Autoren angeben, so erhält man die Tabelle:

1) Die Komponenten sind nicht so scharf getrennt. Siehe E. v. Bahr, l. c. S. 712, 728.

Tabelle II.

	Gas[2])	Doppelbande	$r \cdot 10^{-8}$ cm
Paschen[1]) . .	H_2O	[5,948; 6,512 μ]	0,266
Eva v. Bahr . .	CO_2	[4,30; 4,33 μ]	1,536
		[14,70; 15,05 μ]	1,56
„ . .	N_2O	[4,49; 4,54 μ]	1,007
„ . .	SO_2	[7,29; 7,41 μ]	0,924
Burmeister .	HCN	[6,95; 7,22 μ]	0,587
		[13,60; 14,33 μ]	0,843
„ . .	C_2H_2	[7,36; 7,66 μ]	0,695
		[13,50; 13,95 μ]	1,34
„ . .	$(CN)_2$	[3,79; 3,93 μ] schwach	0,242
Eva v. Bahr . .	$C_2H_5OC_2H_5$	[3,37; 3,50 μ]	0,173

§ 4. Asymmetrie der Intensitätskurve und Verschiebung durch Temperatureinfluß.

Die Intensitätskurve, auf die wir in § 2 auf Grund der Atomschwingungen und Molekülrotationen geführt wurden, ist symmetrisch Der durch die Zentrifugalkraft hervorgerufene Unterschied zwischen ω_k und ω_0 ist so gering, daß die Stelle ω_k über ein Temperaturintervall von einigen hundert Graden nicht merklich verschoben wird.

In Wirklichkeit ist die Intensitätskurve nur selten symmetrisch. Es zeigt sich, daß Doppelbanden in den Absorptionsspektren der meisten Körper vorliegen, wobei Asymmetrie Regel scheint. Das höhere Maximum ist schmäler, das tiefere ist breiter und klingt langsamer ab.

Man kann dies so auffassen, daß irgendeine Kraft wirkt, welche bei schnellerer Rotation des Moleküls die Eigenfrequenz ändert.

In einer spektralen Doppelbande häufen sich dann die von Molekülen mit allen möglichen Winkelgeschwindigkeiten herrührenden Beiträge, z. B. rechts dichter an als links, während die Einsattelung in der Mitte unscharf wird.

Das rechte Maximum wird daher höher, und das linke tiefer, aber breiter.

Erhöht man die Temperatur, und werden die mittleren Geschwindigkeiten größer, so werden die Maxima der Duplets nicht nur auseinander treten, sondern die Mitten werden sich auch in Richtung des

1) Siehe E. v. Bahr, l. c. S. 732; F. Paschen, Wied. Ann. 52, 336, 1894.

2) Bei Zimmertemperatur.

kleineren Maximums verschieben, und der Intensitätsunterschied wird zunehmen.

Aus der Intensitätskurve und dem Höhenunterschied der Maxima eines Gases bei einer beliebigen, konstanten Temperatur würde man daher im voraus angeben können, daß wenn die Temperatur erhöht würde, die Mitte der Maxima sich verschieben wird, und zwar in der soeben gesagten Weise, in Richtung des kleineren Maximums.

Bei den meisten Gasen (wie HCl, HBr, CO, CO_2, N_2O) liegt dasselbe nach der Seite der größeren Wellenlängen, so daß die Eigenschwingung sich in dieser Richtung verschiebt, wenn das Gas erwärmt wird.

Dies Verhalten tritt jedoch auch umgekehrt[1]) auf, z. B. bei Wasser-, Ätherdampf und Cyan. Die Asymmetrie, das Auseinanderweichen der Maxima und die Verschiebung der Mitte $[\lambda_m = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)]$ läßt sich sehr gut feststellen in den Messungen von F. Paschen[2]), bezüglich der Emission von Wasserdampf.

Die Doppelbande [5,900; 6,527 μ] hat bei der Temperatur $t = 100^0$ ein Intensitätsverhältnis von 69,7 bis 82,3.

Aus den in folgender Tabelle III zusammengestellten Daten ist außerdem der Trägheitsradius r berechnet und hinzugefügt.

Paschen gibt die Duplets von Wasserdampf bei sechs verschiedenen Temperaturen an.

Tabelle III.

t	$[\lambda_1\ \lambda_2]$	$\lambda_2 \cdot \lambda_1$	λ_m	$r \cdot 10^{-8}$ cm
17⁰	[5,948; 6,512 μ]	0,564 μ	6,230 μ	0,2666
100⁰	[5,900; 6,527 μ]	0,627	6,214	0,2704
600⁰	[5,607; 6,563 μ]	0,956	6,085	0,2593
1000⁰	[5,416; 6,597 μ]	1,181	6,007	0,2461
1170⁰	[5,377; 6,620 μ]	1,243	5,999	0,2725

Die Mitte λ_m sollte sich nach § 2 fast unmerklich wenig nach den größeren Wellenlängen hin verschieben. Jedoch ist die beobachtete Verschiebung anders gerichtet und von viel größerem Wert, etwa 2,5 Ångström pro Grad (so gut wie linear[3]) mit der Temperatur über

1) Siehe W. Burmeister, l. c. S. 18; Vgl. E. v. Bahr, l. c. S. 725 und 729.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 53, 336, 1894.

3) Siehe Fig. 8, S. 53.

ein Gebiet von mehr als 600°), so daß das kleinste Maximum, wie bei Cyan und Ätherdampf, auf der Seite der kleineren Wellenlängen liegt.

Es scheint ein allgemein gültiges Gesetz zu sein, daß im Ultrarot die Mitte einer Doppelbande mit ungleichen Komponenten sich bei Temperaturerhöhung in Richtung des kleineren Maximums verschiebt.

Man kann diese Verschiebung noch an der Doppelbande [4,30; 4,33 μ] von CO_2 verifizieren. Es gelang E. v. Bahr nicht, die Komponenten dieser Bande scharf zu trennen.

Es ist jedoch als feststehend zu betrachten, daß das kleinere Maximum auf der Seite der größeren Wellenlängen liegt, so daß man hierhin eine Verschiebung bei Temperaturerhöhung erwarten kann.

Diese Erscheinung wurde von Paschen[1]) auch bereits 1894 bei geringerer Dispersion durch das Weiterrücken des Emissionsmaximums folgendermaßen angegeben:

bei $t =$ 17°,	$\lambda_m = 4{,}270\ \mu$,
= 600°,	$= 4{,}344\ \mu$,
über 1000°,	$= 4{,}388\ \mu$,
in der Bunsenflamme,	$= 4{,}403\ \mu$.

Auch tritt diese CO_2-Bande im Wärmespektrum eines Kohlelichtbogens in Erscheinung.

Bei seiner Untersuchung ultraroter Emissionsspektren der Alkalien im Bogenlicht, findet Moll[2]) diese Bande stets in den Spektren von *Na*, *K*, *Rb* und *Cs* mit dem Maximum an der Stelle 4,44 μ (4,41 μ nach Paschen).

Seine Dispersion war auch nicht groß genug, um die Komponenten zu trennen.

Es zeigt sich demnach, daß bei CO_2 die Eigenfrequenz sich in Richtung des kleineren Maximums verschiebt.

Da Asymmetrie und Verschiebung stets zusammen in der angegebenen Weise auftreten, meinen wir, daß es dafür eine gemeinschaftliche Ursache gibt.

An erster Stelle kommt dafür eine Abweichung von dem linearen Zusammenhang[3]) zwischen Ablenkung und Kraft in Betracht, d. h. ein Zuwachs der Hauptkraft proportional dem Quadrat der Ablenkung, so daß für ein zweiatomiges Gas die Differentialgleichungen von § 2 nun lauten:

---

1) F. Paschen, l. c. S. 335.
2) W. J. H. Moll, Diss. Utrecht, 1907.
3) P. Debye, Phys. Zeitschrift 14, 260, 1913.

$$\begin{cases} m_1 \ddot{\xi}_1 = -f(\xi_1 + \xi_2) - g(\xi_1 + \xi_2)^2 + m_1 (r_1 + \xi_1)\alpha^2 \\ m_2 \ddot{\xi}_2 = -f(\xi_1 + \xi_2) - g(\xi_1 + \xi_2)^2 + m_2 (r_2 + \xi_2)\alpha^2, \end{cases}$$

worin der Koeffizient g so klein gedacht wird, daß man in den folgenden Entwicklungen nicht weiter als bis Glieder erster Potenz von g zu gehen braucht.

Da $\xi_1 + \xi_2 = \frac{m_1 + m_2}{m_2} \xi_1 = \frac{m_1 + m_2}{m_1} \xi^2$ ist, kann man die simultanen Gleichungen schreiben:

$$\ddot{\xi}_1 + \omega_k^2 \cdot \xi_1 \left[1 + \frac{g(m_1 + m_2)}{\omega_k^2 \cdot m_1 \cdot m_2} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_2} \xi_1\right] = r_1 \alpha^2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} l \alpha^2$$

$$\ddot{\xi}_2 + \omega_k^2 \cdot \xi_2 \left[1 + \frac{g(m_1 + m_2)}{\omega_k^2 \cdot m_1 \cdot m_2} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_2} \xi_2\right] = r_2 \alpha^2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} l \alpha^2.$$

Als angenäherte partikuläre Lösungen genügen:

$$\xi_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} l \frac{\alpha^2}{\omega_k^2}, \qquad \xi_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} l \frac{\alpha^2}{\omega_k^2},$$

so daß die beiden Gleichungen linear gemacht und nun, ohne zweites Glied, geschrieben werden können:

$$\ddot{\xi}_1 + \omega_k^2 \xi_1 \left[1 + \frac{g}{\omega_k^4} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2} l \alpha^2\right] = 0$$

$$\ddot{\xi}_2 + \omega_k^2 \xi_2 \left[1 + \frac{g}{\omega_k^4} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1 \, m_2} l \alpha^2\right] = 0.$$

Mit dem Molekül mitrotierend, wird die Eigenfrequenz daher:

$$\omega_m = \omega_k \left[1 + \frac{1}{2} \frac{g}{\omega_k^4} \frac{m_1 + m_2}{m_1 \, m_2} l \alpha^2\right],$$

abgekürzt:

$$\omega_m = \omega_k [1 + a \alpha^2]$$

oder

$$\lambda_m = \lambda_k [1 - a \alpha^2].$$

Je nachdem g, und daher auch a, positiv oder negativ ist, wird die Frequenz mit dem Quadrat der Winkelgeschwindigkeit α größer oder kleiner; und die Wellenlänge kleiner oder größer, und zwar linear mit der Temperatur ($\alpha^2 \backsim T$).

Ein Außenstehender beobachtet wiederum ein Duplet, nämlich

$$\begin{cases} \omega_m + \alpha \\ \omega_m - \alpha. \end{cases}$$

Das einzige Duplet, dessen Komponenten bei sehr verschiedenen Temperaturen getrennt bestimmt sind, ist dasjenige des Wasserdampfes (Paschen). Wenn auch das Molekül dreiatomig, so ist die Verschiebung der Mitte λ_m sehr deutlich linear[1]) und nach der Seite des kleineren Maximums gerichtet.

1) Vgl. die Tabelle S. 50.

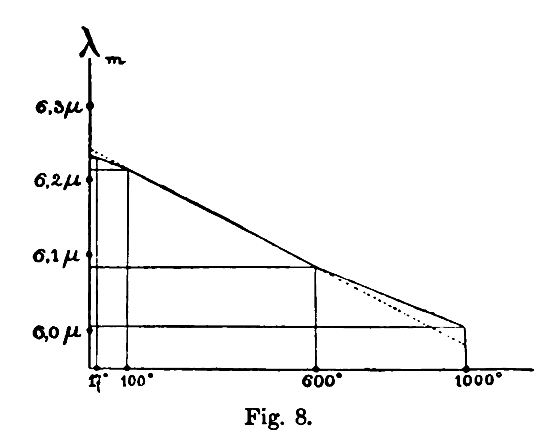


Fig. 8.

Werden diese Erscheinungen auch einst bei zweiatomigen Gasen über ein großes Temperaturintervall beobachtet, so wird man in den Verschiebungen der Doppelbande ein Mittel besitzen um g, das Maß der speziellen Bindung, aus obigen Formeln berechnen zu können, da die anderen Größen als bekannt anzusehen sind.

Fassen wir die Asymmetrie ins Auge, so ergibt sich aus dem Intensitätsverhältnis der Maxima eine andere Methode g (oder a) zu finden.

Führen wir dies für ein zweiatomiges Gas näherungsweise aus. Ein Molekül mit einer Winkelgeschwindigkeit zwischen α und $\alpha + d\alpha$ sendet elektromagnetische Wellen aus, die in das Duplet $\omega_m + \alpha$, $\omega_m - \alpha$ zerlegt werden können.

Die Anzahl Moleküle, welche dieses Duplet entstehen läßt, ist proportional

$$\alpha \cdot \varepsilon^{-\frac{\Theta \alpha^2}{2KT}} \cdot d\alpha.$$

Der Übergang zum ω-Spektrum wird gebildet durch

$$\pm \alpha = \omega - \omega_m = \omega - \omega_k - a(\omega - \omega_k)^2 \cdot \omega_k,$$

so daß

$$\alpha^2 = (\omega - \omega_k)^2 - 2a(\omega - \omega_k)^3 \cdot \omega_k$$

ist, und daher

$$\alpha d\alpha = [(\omega - \omega_k) - 3a(\omega - \omega_k)^2) \cdot \omega_k]\, d\omega.$$

Die Intensitätsverteilung ist daher

$$I(\omega)d\omega = |(\omega - \omega_k) - 3a(\omega - \omega_k)^2 \cdot \omega_k| \cdot \varepsilon^{-\frac{\Theta}{2KT}[(\omega - \omega_k)^2 - 2a(\omega - \omega_k)^3]} \cdot d\omega.$$

Für die Maxima (bei ω_1 und ω_2) kann man daher setzen:

$$I_1 = \left[(\omega_m - \omega_1) + 2a \cdot \omega_k \frac{KT}{\Theta}\right] \cdot \varepsilon^{-\frac{\Theta \alpha^2{}_m}{2KT}}$$

$$I_2 = \left[(\omega_2 - \omega_m) - 2a \cdot \omega_k \frac{KT}{\;}\right] \cdot \varepsilon^{-\frac{\Theta \alpha^2{}_m}{2KT}}$$

Das Verhältnis ist demnach:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{1 + 2a \cdot \omega_k \sqrt{\frac{KT}{\Theta}}}{1 - 3a \cdot \omega_k \sqrt{\frac{KT}{\Theta}}} = 1 + 4a \sqrt{\frac{KT}{\Theta}} = 1 + 4\,a\,\pi^2 c^2 \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{(\lambda_1 \lambda_2)^{3/2}},$$

so daß a (und daher auch g) sich aus dem Intensitätsverhältnis der Maxima einer Doppellinie eines zweiatomigen Gases bei konstanter Temperatur bestimmen läßt.

Schließlich sei noch bemerkt, daß eine zusammengesetzte Bindung wie oben angenommen, ein zusammengesetztes Spektrum liefern muß.

Ist jedoch die quasi-elastische Bindung die bedeutendste, so können die anderen sich der Beobachtung entziehen.

Auch im obigen wurden dieselben bei der Berechnung von ω_m unterdrückt, weil sie dort nebensächlich waren.

Arbeitet man jedoch exakter, so sind sie als Vielfache der Hauptfrequenz zu bestimmen.

Gehen wir, ohne an Rotation zu denken, aus von der nicht-linearen Differentialgleichung:

$$\ddot{x} + \omega_0{}^2 x + b x^2 = 0,$$

worin b sehr klein ist gegen $\omega_0{}^2$.

Die erste Näherung, $x = A \cos \omega_0 t$, ist rechts zu schreiben, so daß

$$\ddot{x} + \omega_0{}^2 x = -b x^2 = -b A^2 \cos^2 \omega_0 t = -b \frac{A^2}{2} - b \frac{A^2}{2} \cos 2\omega_0 t.$$

Die zweite Näherung ist daher:

$$x = A \cos \omega_0 t - b \frac{A}{2\omega_0{}^2} - b \frac{A}{6\omega_0{}^2} \cos 2\omega_0 t.$$

Dies besagt:

Das Schwingungszentrum ist verschoben, und im Spektrum erscheint außer der gewöhnlichen ω_0, noch eine sehr schwache Linie bei $2\omega_0 \left(\frac{1}{2}\lambda_0\right)$.

Burmeister[1]) gibt das Absorptionsspektrum von CO an zwischen

1) W. Burmeister, l. c. S. 29.

2 und 6 μ. Der Höhenunterschied der Doppelbande [4,60; 4,72 μ] läßt vermuten, daß an der Stelle $^1/_2\,\lambda_m = {^1/_2} \cdot 4{,}66 = 2{,}33\ \mu$ eine geringe Erhöhung sich vorfinden wird.

Dieselbe liegt in der Tat vor bei 2,35 μ.

Der Höhenunterschied in der Doppelbande von HCl [3,40; 3,55 μ] ist noch etwas größer, so daß wir bei etwa 1,74 μ auch eine äußerst schwache Bande vermuten.

Messungen in diesem Teile des Spektrums sind für HCl jedoch nicht veröffentlicht.

Wenn obiges sich als richtig erweisen sollte, so würde man aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Banden (λ_0 und $^1/_2\,\lambda_0$) wiederum b berechnen können und demnach g.

Dies wäre dann die dritte Methode, um zu dem Maß der Asymmetriebindung zu gelangen.

Fassen wir die Resultate dieses Kapitels folgendermaßen zusammen:

1. die ultraroten Absorptionsspektren von Gasen werden durch Schwingungen geladener Atome verursacht;
2. die Gestalt der Absorptionskurve wird durch die Rotation der Moleküle stark beeinflußt;
3. zweiatomige Verbindungsgase besitzen eine deutliche Doppelbande, woraus, unter Anwendung des Äquipartitionsgesetzes auf die Energie bei Rotation, der Atomabstand l berechnet werden kann (und der Trägheitsradius r);
4. zweiatomige Elementargase besitzen keine Absorptionsbande. Die Atome sind daher nicht elektrisch geladen;
5. bei mehratomigen Gasen kommen auch Doppelbanden vor (mehr als eine), woraus man annäherungsweise den Trägheitsradius r finden kann;
6. infolge der Rotation entsteht eine Änderung der Eigenfrequenz, von einem mitrotierenden Koordinatensystem aus beurteilt;
7. der Höhenunterschied der Maxima einer Doppelbande ist ein Maß für diese Frequenzänderung:
8. die Verschiebung im λ-Spektrum bei Temperaturerhöhung erfolgt stets in Richtung des kleineren Maximums.

Delft, 1915.

(Aus dem Holländischen übersetzt von K. Wolf).

(Eingegangen am 8. November 1915.)

Eine thermoelektrische Methode für das Studium der allotropen Umwandlungen der Metalle.

Von **Carl Benedicks.**

(Mitteilung des Physikalischen Instituts der Universität Stockholm.)

(Mit 3 Figuren.)

Einleitung.

In einem geschlossenen, aus einem homogenen Metall bestehenden Kreis entsteht keine stromliefernde elektromotorische Kraft, wie auch immer die Temperatur in dem Kreise verteilt wird (Satz von Magnus).

Wenn das Metall einen allotropen Umwandlungspunkt besitzt und ein Teil der Leiter über diese Temperatur hinaus in stationärer Weise erhitzt wird, ist der Kreis nicht mehr als homogen zu bezeichnen, da ja der Annahme nach der wärmste Teil sich in einem anderen allotropen Zustande befindet als das übrige, d. h. als neue Phase auftritt. Es kann jedoch auch in diesem Falle keine stromliefernde elektromotorische Kraft entstehen, da die Potentialdifferenzen, welche von vornherein als an den Phasengrenzen vorhanden gedacht werden können, sich wegen der Temperaturgleichheit beider gegenseitig aufheben müssen.

Ist dagegen die gedachte lokale Erwärmung keine stationäre, so ist die Möglichkeit vorhanden, daß die beiden Phasengrenzen eine Temperaturdifferenz aufzuweisen haben. Nehmen wir speziell an, daß sich die lokale Erwärmung mit gleichmäßiger Geschwindigkeit an dem Leiter entlang bewegt.

Nun liegt ja ein Umwandlungspunkt stets etwas höher bei der Erwärmung als bei der Abkühlung, und zwar darum, weil ein tatsächlich allotroper Umwandlungsprozeß stets eine gewisse Zeit erfordert. Die beiden Berührungsflächen der beiden Phasen werden demnach eine in gewissem Grade verschiedene Temperatur annehmen, und es ist die Möglichkeit vorhanden, daß eine meßbare EMK entstehen wird.

In der Tat konstatierte schon im Jahre 1886 F. T. Trouton[1]), daß ein Thermostrom entsteht, wenn ein Eisendraht durch eine Gas-

1) F. T. Trouton, Proc. Roy. Dublin Soc. 5, 1887.

flamme geführt wird — wobei also wohl eine sukzessive lokale Erhitzung über 900° stattfindet. Eine, wie mir scheint, korrekte Deutung dieses Befundes, als eine Äußerung von thermoelektrischer Hysterese — eine von W. F. Barrett[1]) eingeführte Bezeichnung — dürfte von G. F. Fitz Gerald[2]) gegeben sein.

Mit derselben Erscheinung nahe verwandt ist das von H. Le Chatelier[3]) im Jahre 1886 beobachtete Verhalten des Jodsilbers, das zwischen zwei Metallelektroden eingeschlossen war (der Kreis war also aus zwei Leitern zusammengesetzt). Bei dem „Umwandlungspunkt" treten starke elektromotorische Kräfte auf, die in erster Linie auf thermoelektrische Wirkung zurückzuführen sind; Le Chatelier schlägt vor, diese Erscheinung für das Studium der allotropen Umwandlungen zu benutzen. Auf seine Veranlassung hat O. Boudouard[4]) diese Methode für das Studium der Nickelstähle herangezogen; auch hat H. Le Chatelier[5]) persönlich einige in dieser Weise erhaltene Kurven für Spezialstähle veröffentlicht.

Die gedachte Methode hat sich aber nicht eingebürgert, und zwar wohl wegen eines ernsten Übelstandes, auf den H. Le Chatelier selbst hingewiesen hat. Die auftretenden EMK sind nämlich bei seiner Anordnung (mit stilliegendem, bimetallischem Versuchskörper), tatsächlich von dem unvermeidlichen, vollständig unkontrollierbaren Temperaturunterschiede im Ofen bedingt, „aber auch von gewissen zufälligen Umständen, so daß sogar die Richtung des im Augenblick der Umwandlung beobachteten Stromes von einem Versuch zum anderen sich umkehren kann" [6]). Wenn auch die Temperaturlage eines Umwandlungspunktes nach der Le Chatelierschen Methode festgestellt werden kann, dürfte jede quantitative Bestimmung der Umwandlungsintensität bei einer gegebenen Temperatur dabei ausgeschlossen sein.

Es läßt sich aber fragen, ob nicht der erwähnte Übelstand vermieden und eine quantitative Methode herausgebildet werden könne, indem nach dem oben angeführten eine sich an einem Metalldraht entlang mit gleichmäßiger Geschwindigkeit fortbewegende lokale Erhitzung zu bestimmter Höchsttemperatur verwertet

---

1) W. F. Barrett, Sci. Trans. Roy. Dublin Soc. (2) 7, 127, 1900; Phil. Mag. (5) **49**. 309, 1900.

2) A. a. O. S. 316, Fußnote.

3) H. Le Chatelier, C. R. **102**, 917, 1886.

4) O. Boudouard, Rev. de Métallurgie **1**, 80, 1904.

5) H. Le Chatelier, Rev. de Métallurgie **1**, 134, 1904.

6) A. a. O. S. 138.

wird. Es ist zu erwarten, daß nach dieser Methode zunächst festgestellt werden kann, ob das Metall (oder metallische Leiter überhaupt) innerhalb des betreffenden Temperaturgebietes einen Umwandlungspunkt besitzt, in welchem zwei Phasen koexistieren („Zwei-Phasen-Allotropie[1]).

Indessen habe ich mir die weitere Frage gestellt, ob diese Methode sich nicht etwa auch dann anwenden ließe, wenn es sich um den weit schwieriger zu verfolgenden und daher interessanteren Fall handelt, daß „Ein-Phasen-Allotropie“ vorliegt, d. h. ein mit der Temperatur veränderliches Gleichgewicht zwischen zwei Molekülarten in einer und derselben Phase, oder „innerliches Gleichgewicht“ im Sinne von A. Smits[2]) Allotropie-Theorie.

In der Tat müssen die Veränderungen eines solchen Gleichgewichts stets eine gewisse Zeit erfordern; die Gleichgewichtslage bei einer gegebenen Temperatur dürfte also bei Erwärmung und Abkühlung nicht vollständig identisch sein. Wenn dies zutrifft, muß die gedachte thermoelektrische Kraft auftreten können, obwohl nur eine einzige Phase vorhanden ist.

Nun wird in der vom Verfasser[3]) entwickelten Theorie von der Allotropie des Eisens ein solches Ein-Phasen-Gleichgewicht in einem ausgedehnten Temperaturgebiet unter 900 ^{0} („A 3“) — etwa im sog. β-Intervall — vorausgesetzt; entgegen der schließlichen, zu recht allgemeiner Verbreitung gelangten Theorie von F. Osmond wird dabei „A 2“ nicht als ein Zwei-Phasen-Umwandlungspunkt anerkannt. Derselben Auffassung schließt sich u. a. K. Honda[4]) an.

Es muß daher von Interesse sein, das Verhalten des Eisens besonders in dem erwähnten Temperaturgebiet mit der vorliegenden Methode zu untersuchen.

Versuchsanordnung.

Die benutzte einfache Versuchsanordnung ist in Fig. 1 abgebildet.

Der zu untersuchende Metalldraht (AA') wird durch einen kleinen elektrischen Ofen B geführt; mittels eines Pt-$Pt\,Rh$-Thermoelements

1) Vgl. C. Benedicks, Journ. Iron and Steel Institute 1912: II, 431.

2) A. Smits, Zeitschr. f. Phys. Chem. 76, 421, 1911; 77, 367, 1911; Versl. K. Akad. Wet. Amsterd. 1910, 898.

3) C. Benedicks, Journ. Iron and Steel Inst. 1912: II, 242; 1914: I, 407; Järnkont. Ann. 1912, 489; 1914, 211.

4) K. Honda, Sci. Reports of the Tôhoku Imp. Univers. 4, 169, 1915; Journ. Iron and Steel Inst. 1915: I, 199.

wird seine Höchsttemperatur mit der Kompensationsschaltung C gemessen (St. Lindeck und R. Rothe). Die freien Enden von AA' stehen bei F (konstante Temperatur) mit einem Spiegelgalvanometer G in Verbindung. Der mittlere Teil des Drahtes, AA', wird durch zwei Schnüre gespannt, welche über ein horizontales Rad E und zwei vertikale Rollen HH' laufen und mit den Gewichten PP' belastet sind. Eine gleichförmige Bewegung, in der einen oder anderen Richtung, erhält AA' durch eine dritte Schnur, welche vom Uhrwerk I auf einen Zylinder aufgewickelt wird. Durch geeignete Anschläge wird I leicht in die Verlängerung des Drahtes bei H oder H' gebracht.

Vor Oxydation schützte in befriedigender Weise eine enge Kapillare D aus geschmolzenem Quarz.

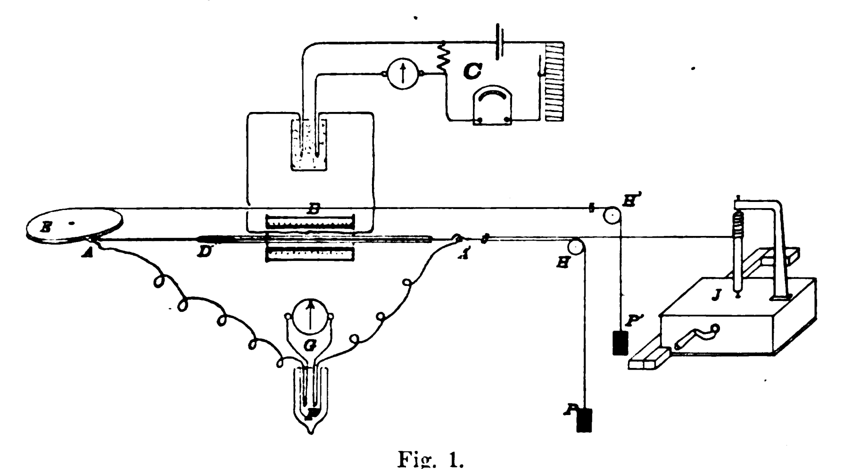


Fig. 1.

Nachdem der Ofen auf geeigneter Temperatur eingestellt ist, werden die Ausschläge des Galvanometers G beobachtet, welche den beiden Bewegungsrichtungen des Drahtes entsprechen. Als Ausschlag u wird im folgenden die halbe Differenz der Ablesungen in mm angegeben.

Die Empfindlichkeit des Galvanometers (Widerstand etwa 100 Ohm) war derart, daß 1 mm Ausschlag $5{,}6 \times 10^{-6}$ Volt entsprach.

Die Größe von u ist von mehreren Faktoren abhängig — außer von Material und Temperatur, wie 1. von der Geschwindigkeit der Bewegung, 2. vom Durchmesser des Drahtes, 3. von der Temperaturverteilung im Ofen.

1. Geringere Variationen der Bewegungsgeschwindigkeit haben, wie sich herausstellte, im allgemeinen nur einen unerheblichen Einfluß.

Es wurde durchgehends eine Geschwindigkeit von 1,6 mm pr. sec benutzt.

2. Der Durchmesser des eigentlichen Versuchsmaterials war 1,01 mm. Dieser Querschnitt gestattete leicht eine Belastung $P = P' = 125$ gr, was eine sehr gleichmäßige Bewegung des Drahtes herbeiführte.

Wie aus den Beobachtungsreihen I und II einerseits, und III andererseits ersichtlich, dürfte der Einfluß der Querschnittes ein sehr geringer sein.

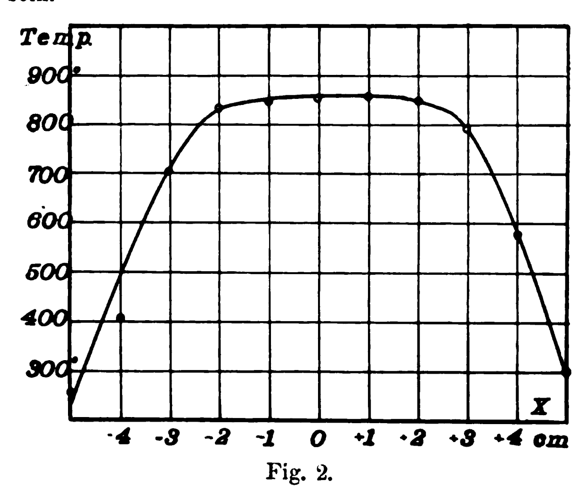


Fig. 2.

3. Die Temperaturverteilung im Ofen bei einem gegebenen stationären Zustand geht aus folgenden Beobachtungen hervor, wo X = Abstand vom Mittelpunkt.

Abstand X mm	Temperatur T °C
+ 50	300
40	587
30	797
20	848
+ 10	857
0	858
— 10	859
20	837
30	710
40	410
— 50	255

Graphisch wird diese Temperaturverteilung in Fig. 2 veranschaulicht.

Benutztes Material.

Als eigentliches Versuchsmaterial diente ein von dem Eisenwerk Kohlswa im April 1912 erhaltenes Eisen, das wegen großer Reinheit ausgewählt war, allerdings bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,10 Proz.

Die aus dem Kohlswaer Laboratorium stammende Analyse ergab:

C	0,10
Si	0,014
Mn	0,03
P	0,026
S	0,007.

Als gewalzter Draht vom Durchmesser 5,2 mm geliefert, wurde das Material auf den oben angeführten Durchmesser (1,01 mm) von der Drahtzieherei Garphyttan, Latorps Bruk, ausgezogen.

Da für eine Kontrollreihe (III) noch feinerer Draht erforderlich war, habe ich den Draht noch weiter ausgezogen. Es wurde dabei die, wie mir scheint, recht interessante Beobachtung gemacht, daß das Material — offenbar der hohen Reinheit wegen — sich bis auf das feinste Loch des benutzten Zieheisens 0,23 mm, und dann weiter in Steinlöchern bis auf 0,09 mm, ausziehen ließ, ohne irgendwelches Ausglühen, und ohne daß der Draht durch diese kräftige Kaltbearbeitung in nennenswerter Weise Härte annahm.

Da Bestimmungen nach der vorliegenden Methode auch an reinem möglichst kohlenfreien Eisendraht erwünscht waren, ein solcher aber nicht zu Gebote stand, verfuhr ich wie folgt. Eine kleine dünne Probe (0,15 mm) Blech von dem äußerst reinen elektrolytischen Eisen, das bei den Untersuchungen von J. E. Stead und H. C. H. Carpenter[1]) angewendet wurde, und das ich Professor Carpenter zu verdanken habe, wurde an den Ecken abgerundet und ein ca. 1,3 mm breiter Streifen von hinreichender Länge von der Peripherie abgeschnitten. Dieser Streifen wurde gerade gebogen zu einem ebenmäßigen Band, und diesem Bande durch Ziehen ein u-förmiger Querschnitt gegeben, der alsdann abgeplattet wurde (letzteres um größere Sicherheit vor Oxydation zu gewähren).

Experimentelle Resultate.

Da Bestimmungen bei einer gegebenen Temperatur gemacht wurden, war, wie auch zu erwarten stand, kein Unterschied zu entdecken, einer-

1) Journ. Iron and Steel Inst. 1913: II, 119.

lei, ob dieselbe bei Erwärmung oder bei Abkühlung des Ofens erreicht wurde.

Bei Blindversuchen, die an 1 mm Kupferdraht innerhalb desselben Temperaturgebietes ausgeführt wurden, wurde nach Ausglühen keine Spur von Ausschlag gewonnen, in Gemäßheit des Nichtvorhandenseins einer merklichen allotropen Umwandlung des Kupfers.

Das Resultat der zuerst ausgeführten Bestimmungsreihe ist in nachstehender Tabelle angegeben.

(Ein Ausschlag von 1 mm entspricht $5{,}6 \times 10^{-6}$ Volt.)

Reihe I. Kohlswadraht von 1,0 mm.

Temperatur	Ausschlag	
	u mm	mittlerer Wert mm
642	+ 1,9	
	— 0,3	1,1
708	5,1	
	1,2	3,2
755	18,7	
	18,5	18,6
810	21,2	
	23,4	22,3
854	64	
	61	63
873	84	
	88	86
898	—	94
925	99	
	102	100,5
950	—	110

Die Bestimmungen sind in Fig. 3 veranschaulicht (als kleine Kreise).

Es zeigt sich, daß diese thermoelektrische Hysteresenwirkung schon bei etwa 600° bemerkbar wird; mehrere Messungen nahe dieser Temperatur schienen dies, wenn auch ungewiß, zu bestätigen. Der Effekt steigert sich mit zunehmender Geschwindigkeit noch bis auf ca. 875°, entsprechend $A\,3$, worauf eine Steigerung mit konstanter Geschwindigkeit eintritt, entsprechend dem γ-Gebiet. Man kann sagen, daß $A\,3$ als deutliche Diskontinuität hervortritt.

Ob eine solche, nach älteren Theorien, bei $A\,2$ (768°) vorhanden ist, läßt sich auf Grund der relativ hohen Beobachtungsfehler in Reihe I schwer entscheiden. Es wurde indessen, um diese Frage wenn möglich zu beleuchten, eine besondere Reihe II (aufrechte Kreuze in Fig. 3) zwischen 700 und 800° hergestellt. Aus derselben geht hervor, daß die Beobachtungen **keine Diskontinuität** aufweisen.

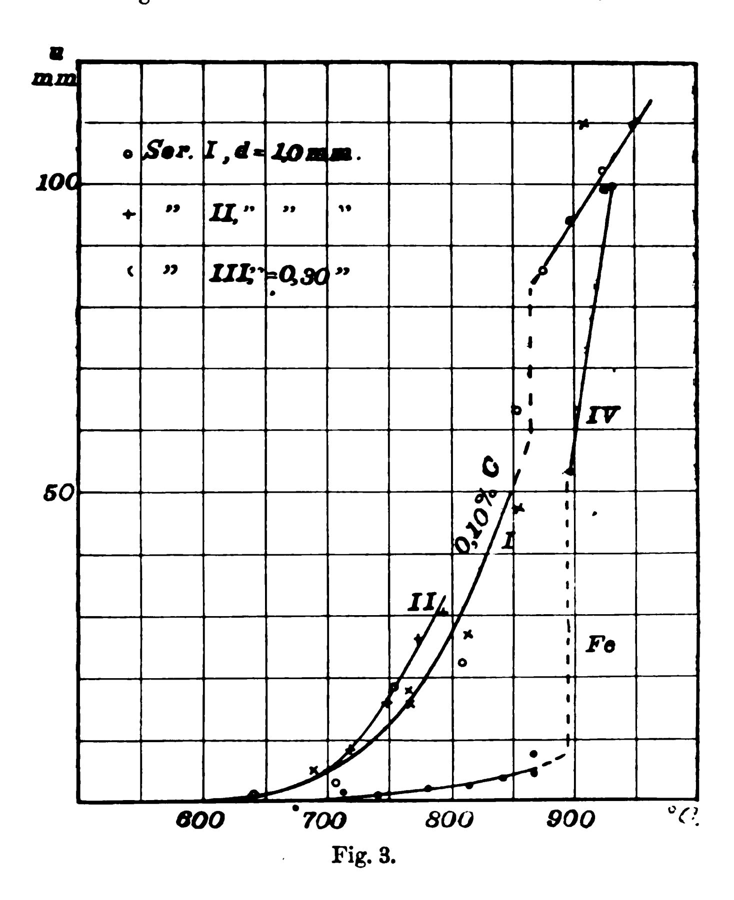


Fig. 3.

Eine weitere Reihe, III, wurde an demselben Material, ausgezogen auf 0,30 mm Draht, ausgeführt. Diese ergab größere Beobachtungsfehler, die damit zusammenhingen, daß die streckenden Gewichte nur 20 gr wogen, und die Bewegung daher nicht gerade gleichmäßig war. Immerhin kamen die beobachteten Punkte (in Fig. 3 mit schrägen Kreuzen bezeichnet) den vorhergehenden recht nahe. Dies scheint zu

besagen, daß die schwache eintretende Oxydation keinen merklichen Einfluß ausübt, was aus anderen Gründen wahrscheinlich ist, und daß der Drahtquerschnitt von unbedeutendem Einfluß ist.

Die dank dem oben (S. 61) erwähnten Kunstgriff ermöglichten Bestimmungen an dem sehr reinen Eisen von Stead und Carpenter, Reihe IV, sind in Fig. 3 (gefüllte Kreise) angegeben.

Es ergibt sich, daß der Effekt bei allen Temperaturen wesentlich kleiner ist als bei 0,10 Proz. *C*, wie es ja von dem verzögernden Effekt des Kohlenstoffes zu erwarten steht. Am kleinsten ist die Differenz bei hohen Temperaturen, was damit im Einklang steht, daß ja der γ-Zustand auch bei Abwesenheit jeglicher Spur von Verunreinigung obwaltet.

Qualitativ betrachtet ist der Effekt indessen derselbe.

A 3 erscheint demnach als eine außerordentlich deutlich ausgeprägte Diskontinuität um 890^{0}.

Charakteristisch für dieses reinste Eisen war, daß die Ausschläge merklich größer wurden, wenn die Geschwindigkeit zunahm. Dies stimmt durchaus mit dem, was theoretisch zu erwarten war: die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt ja mit steigendem Reinheitsgrade bedeutend zu.

Die gefundenen Kurven erinnern gar sehr an (Charpy und Grenets) Dilatationskurven, und gehören wie diese offenbar dem Allotropietypus *II*:*a* an. Die neuen Bestimmungen sind indessen von speziellem Interesse darin, daß sie direkt das Vorkommen molekularer innerer Veränderungen zeigen, die eine gewisse Zeit erfordern, um sich vollziehen zu können.

Das Angeführte bildet eine neue experimentelle Stütze für die Theorie des Verfassers, daß innerhalb der α-Phase eine kontinuierliche molekulare Umwandlung stattfindet, oder mit anderen Worten, ein mit der Temperatur sich steigerndes Vorkommen von „γ-Molekülen“ im α-Eisen; während *A* 3 ein wirklicher allotroper Umwandlungspunkt ist, wo zwei Phasen koexistieren, ist dies keineswegs mit *A* 2 der Fall.

Andererseits, und hier liegt wohl das Hauptgewicht, liegt eine wohl als neu zu bezeichnende quantitative Methode für Allotropieuntersuchungen vor, die hier schätzbare Resultate sowohl für Eisen als für andere Metalle oder Legierungen gewähren können dürfte.

Speziell wünschenswert wäre es, über reinen Eisendraht von hinreichender Länge und Querschnitt zu verfügen, damit die Bestimmungen exakter und bei größerer Geschwindigkeit ausgeführt werden könnten, als es aus Mangel an Material hier der Fall gewesen ist.

Zusammenfassung.

1. Es werden Prinzip und einfache Versuchsanordnung angegeben für eine Methode zur Bestimmung eines thermoelektrischen Hysteresen-effekts in Metallen, die durch Allotropie gekennzeichnet sind (sowohl 2-Phasen- als auch 1-Phasen-Allotropie). Das Untersuchungsmaterial wird in Drahtform mit konstanter Geschwindigkeit durch einen kleinen Ofen mit bekannter Maximaltemperatur T geführt; elektromotorische Kraft kann zwischen den freien Enden des Drahtes auftreten, sofern sich bei einer Temperatur $< T$ molekuläre Umwandlungen vollziehen.

2. Es hat sich herausgestellt, daß dieser thermoelektrische Hystereseneffekt für Eisen bei $A\,3$ eine ausgeprägte Diskontinuität aufweist; oberhalb davon ist der Effekt sehr stark, aber er ist auch beträchtlich bei Temperaturen unter $A\,3$ und meßbar noch bis gegen 600° herunter.

Der Hystereseneffekt ist, wie zu erwarten war, bedeutend stärker in Eisen mit 0,10 Proz. C als in kohlefreiem Eisen.

Eine $A\,2$ entsprechende Diskontinuität war nicht zu verspüren.

3. Diese Messungsresultate bestätigen die vom Verfasser entwickelte Theorie für die Allotropie des Eisens; sie besitzen indessen keinen höheren Grad von Genauigkeit, und müssen wenn möglich speziell an homogenem Draht aus kohlefreiem Eisen wiederholt werden.

Es gereicht mir zur Freude, dem Disponenten L. U. Lindberg, der mir ein wertvolles eigens auserlesenes Versuchsmaterial zur Verfügung gestellt hat, und dem Disponenten G. Tidholm, der dasselbe zu feinerem Draht hat ausziehen lassen, meine Dankbarkeit auszusprechen.

Physikalisches Institut der Universität Stockholm, März 1916.

(Eingegangen 5. März 1916.)

Berichte.

Bericht über die elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen. (1910–1915.)

Von T. Retschinsky.

(Mit 10 Figuren im Text und auf Tafel I.)

Seit der Entdeckung[1]) der Kanalstrahlen im Jahre 1886 ist ein sehr umfangreiches Beobachtungsmaterial gesammelt worden. Im Laufe der Zeit hat man sich folgendes Bild über die Natur dieser Strahlen entworfen. Die im Gasraume vor der Kathode gebildeten positiven Ionen werden durch den Kathodenfall beschleunigt, wodurch sie eine große Geschwindigkeit gegen die Kathode hin erlangen. Durch eine Öffnung (Kanal) in der Kathode in den kräftefreien Raum geführt, bilden sie einen Kanalstrahl, der aus Atomen und Molekülen des Füllgases besteht. Ein Teil der Kanalstrahlen hinter der Kathode ist neutral, ein Teil ist positiv geladen. In gewissen Gasen sind auch negative Teilchen vorhanden. Schon aus dem Umstand, daß die ursprünglich positiven Teilchen neutral und sogar negativ werden können, folgt, daß die spezifische Ladung $\left(\frac{e}{m}\right)$ der Teilchen im Laufe der Zeit sich ändert. Wie die Versuche zeigen, besteht im Kanalstrahl ein gewisser stationärer Gleichgewichtszustand zwischen der relativen Anzahl positiver, negativer und neutraler Teilchen. Entzieht man dem Kanalstrahl durch äußere Einwirkung eine Gattung von seinen Teilchen, so findet Neubildung dieser Teilchen solange statt, bis der stationäre Zustand wieder hergestellt ist.

Die für Kathodenstrahlen gültige Beziehung zwischen kinetischer Energie und frei durchlaufenem Kathodenfall V

$$\frac{1}{2} m v^2 = e V$$

ist für Kanalstrahlen nicht erfüllt. In den meisten Fällen besteht ein Kanalstrahl aus Teilchen von sehr verschiedenen Geschwindigkeiten. Dieser Geschwindigkeitsbereich hat eine ziemlich scharfe obere Grenze. Die maximale Geschwindigkeit steigt mit Erhöhung des Kathodenfalls und ist oft kleiner, als diesem gemäß obiger Gleichung entsprechen würde.

Über die Kanalstrahlen im elektrischen und magnetischen Feld ist

bereits früher einmal an dieser Stelle berichtet worden[2]). Der vorliegende Bericht faßt die Untersuchungen aus den Jahren 1910—1915 zusammen.

Inhalt.

I. Theoretisches über die Dispersion des elektrischen und magnetischen Spektrums.

Es sei m die Masse und e die Ladung eines Kanalstrahlteilchens, das in der Richtung der Z-Achse mit der Geschwindigkeit v sich fortbewegt. Die Y-Achse sei die Richtung des elektrischen und magnetischen Feldes. Dann sind die magnetische Ablenkung x und die elektrische Ablenkung y durch die Formeln gegeben:

$$x = \frac{eA}{mv}, \qquad y = \frac{eB}{mv^2},$$

wo $\frac{e}{m}$ die spezifische Ladung bedeutet, A und B Konstanten sind, die die Stärke des magnetischen und elektrischen Feldes und die Apparatdimensionen enthalten.

Aus diesen Formeln folgt, daß die Teilchen, die verschiedene Geschwindigkeiten und gleiche spezifische Ladungen besitzen, auf einer Parabel

$$\frac{e}{m} = \frac{x^2 B}{y A^2}$$

liegen, wogegen diejenigen Teilchen, die gleiche v und verschiedene $\frac{e}{m}$ haben, auf einer Geraden

$$v = \frac{x B}{y A}$$

sich befinden.

Ein Kanalstrahlbündel besteht im allgemeinen aus positiven, neutralen und negativen Teilchen mit verschiedenem $\frac{e}{m}$ und v. Fassen wir zunächst den einfachsten Fall ins Auge, daß für alle Teilchen $\frac{e}{m}$ denselben Wert hat und nur v sich ändert. Die Zusammensetzung

des Bündels ist bekannt, wenn man für jedes v die Anzahl der Teilchen $N_v\,dv$ kennt, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v+dv$ liegt.

Betrachten wir jetzt ein sehr schmales Kanalstrahlenbündel unter der Wirkung eines magnetischen Feldes. Das Bündel wird in einen geraden Streifen zerlegt. Jedem v entspricht ein x.

Stellen wir in diesem Streifen quer einen linearen Auffänger von der Spaltbreite dx, so mißt seine Ladung die Anzahl der Kanalstrahlteilchen $N_x\,dx$, deren magnetische Ablenkung zwischen x und $x-dx$ und deren Geschwindigkeit zwischen v und $v+dv$ liegt.

Verschiebt man einen Auffänger durch das magnetische Spektrum [3], so bleibt dabei dx konstant, dv dagegen ändert seinen Wert und wird desto kleiner, je größer die Ablenkung x ist, nach der Formel

$$dv = -\frac{eA}{m}\frac{dx}{x^2}.$$

Da es gerade dieselben Teilchen sind, die in den Intervallen zwischen v und $v+dv$ und zwischen x und $x-dx$ liegen, so kann man schreiben

$$N_v\,dv = -N_x\,dx.$$

Die Teilchenzahlfunktion N_v läßt sich aus den Auffängermessungen nach der folgenden Formel berechnen:

$$N_v = -N_x x^2 \frac{m}{eA} = N_x \frac{eA}{mv^2} = N_x \frac{x}{v}.$$

Aus den Energiemessungen im magnetischen Spektrum läßt sich die Teilchenzahlverteilung auf folgende Weise berechnen. Es sei $E_x dx$ die Energie der Teilchen, deren magnetische Ablenkung zwischen x und $x-dx$ liegt, wo dx jetzt die Breite des Thermoelementes ist, auf welches die Kanalstrahlen auffallen. $E_v dv$ sei die Energie der Teilchen, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v+dv$ liegt.

Wir können, wie oben, schreiben:

$$E_v\,dv = -E_x\,dx,$$

$$E_v = E_x x^2 \frac{m}{eA} = E_x \frac{eA}{mv^2} = E_x \frac{x}{v}.$$

Die Funktion E_v zeigt die Energieverteilung auf verschiedene Geschwindigkeiten v.

Dividieren wir E_v durch die kinetische Energie eines Teilchens $\frac{1}{2}mv^2$, so bekommen wir wieder die Teilchenzahlfunktion N_v.

$$N_v = \frac{E_v}{\frac{1}{2}mv^2} = \frac{2E_x x^4 m^2}{e^3 A^3}.$$

Berechnet man die Teilchenzahl einmal aus den Messungen mit Auffänger, das andere Mal aus den Energiemessungen, so gibt die Differenz die Anzahl der Teilchen, die auf der Strecke zwischen dem magnetischen Feld und dem Thermoelement sich neutralisiert haben.

Man kann aus Energiemessungen auch die Anzahl der Teilchen $N_x dx$ berechnen, deren Ablenkung zwischen x und $x - dx$ liegt.

$$N_x = \frac{E_x}{\frac{1}{2} m v^2}.$$

Mißt man die Wirkung der Kanalstrahlen auf eine empfindliche Platte im magnetischen Spektrum oder photometriert man seine Helligkeit auf dem Phosphoreszenzschirm, so ist es von Interesse, diese Wirkung an der Stelle x einerseits mit der dort auffallenden Energiemenge $E_x dx$ und andererseits mit der Anzahl der dort auftreffenden Teilchen $N_x dx$ zu vergleichen[4]).

Kennt man die Verteilung der Schwärzung auf verschiedene Geschwindigkeiten in der bewegten Linie des Dopplerspektrums, so ist es von Interesse, diese Schwärzungsverteilung einerseits mit der Energieverteilung E_v, andererseits mit der Teilchenzahlverteilung N zu vergleichen[5]).

In der Fig. 1 sind die Funktionen E_x, N_x, E und N_v nach den Energiemessungen im magnetischen Spektrum der positiven Sauerstoffatome graphisch dargestellt.

Die Kurve, welche v als Abszissen und E_v als Ordinaten hat, berechnet sich mit Hilfe der Transformation

$$v = \frac{eA}{mx}, \quad E_v = E_x \frac{mx^2}{eA}.$$

Die in der Fig. 1 wiedergegebene Kurve bezieht sich nur auf die Sauerstoffatome. Die Sauerstoffmoleküle haben im magnetischen Spektrum eine geringere Ablenkung. Für die Moleküle gelten dieselben Formeln, wenn man $2m$ statt m einsetzt, wo m die Masse eines Sauerstoffatoms bedeutet.

Die Größen

$$-\frac{dx}{dv} = \frac{eA}{mv^2} = \frac{x}{v}$$

und

$$-\frac{dy}{dv} = \frac{2eB}{mv^3} = \frac{2y}{v}$$

können die Dispersion des magnetischen beziehungsweise des elektrischen Spektrums genannt werden. In beiden Fällen wird die Dis-

persion desto kleiner, je größer die Geschwindigkeit des Teilchens ist. Bei der gleichzeitigen Zerlegung durch das magnetische und elektrische Feld entsteht auf der Parabel bei den am wenigsten abgelenkten Teilchen ein Energiemaximum (Kopf der Parabel) dadurch, daß die Dispersion an dieser Stelle geringer und die kinetische Energie eines Teilchens größer wird. Das Teilchenzahlmaximum kann unter Um-

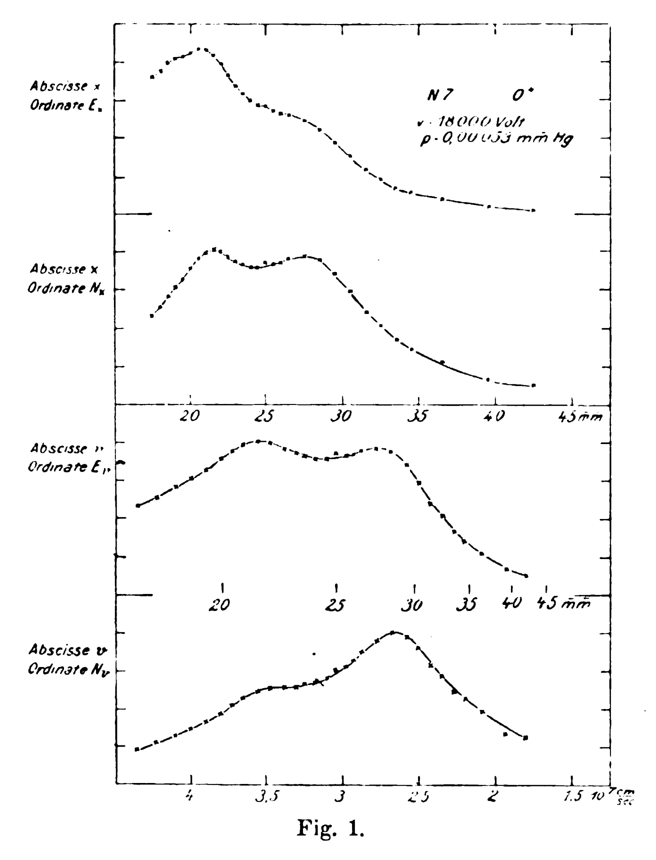


Fig. 1.

ständen erheblich dagegen verschoben bei den langsameren Teilchen liegen. (Vgl. Fig. 1.)

Die Dispersion im elektrischen Spektrum ist bei gleicher Ablenkung doppelt so groß, wie im magnetischen. Orientiert man das elektrische und magnetische Feld in der Weise, daß die Ablenkungen bei den passenden Feldstärken für eine bestimmte Geschwindigkeit v sich gegenseitig aufheben, so werden die betreffenden Teilchen zerlegt,

ohne stark abgelenkt zu werden. Durch Anbringen eines zweiten elektrischen Feldes senkrecht zum ersten werden die geladenen zerlegten Strahlen von den neutralen unablenkbaren getrennt. Der Vorteil dieser Zerlegungsmethode, welche ein Analogon zu den geradsichtigen Prismen in der Optik bildet, besteht darin, daß auch schwerere Teilchen ohne Vergrößerung des Bildfeldes getrennt werden können.

Diese Methode ist von J. Koenigsberger und J. Kutschewski[6]) angegeben und mit Erfolg angewandt worden.

Die Dispersion in diesem Falle ($x = -y$, beide liegen auf derselben Geraden)

$$-\frac{dy}{dv} + \frac{dx}{dv} = \frac{2y - x}{v}$$

wird desto größer, je größer die aufgehobene Ablenkung ist.

Bezeichnen wir jetzt durch $E_y dy$ die Energie der Teilchen, deren elektrische Ablenkung zwischen y und $y - dy$ liegt, so können wir in analoger Weise schreiben:

$$E_v dv = - E_y dy,$$

$$E_v = 2 E_y y^{1/2} \sqrt{\frac{m}{eB}} = E_y \frac{2eB}{mv^3} = E_y \frac{2y}{v},$$

$$N_v = 4 E_y y^{3/2} \sqrt{\frac{m}{e^3 B^3}}.$$

E. Rüchardt[7]) photometriert die Phosphoreszenzhelligkeit im elektrischen Spektrum der Wasserstoffkanalstrahlen. Um die phosphoreszenzerregende Wirkung auf gleiche Anzahl der Teilchen zu reduzieren, wird die folgende Formel angewandt

$$N_y = \frac{E_y}{\frac{1}{2} m v^2} = \frac{2 E_y y}{eB}.$$

Werden die Energiemessungen längs einer Parabel ausgeführt, so wird durch das Experiment die Größe $E_s ds$ geliefert, wo ds das Bogenelement der Parabel und

$$-\frac{ds}{dv} = \sqrt{\frac{e^2 A^2}{m^2 v^4} + \frac{4 e^2 B^2}{m^2 v^6}}$$

die Dispersion bedeutet. Die Formeln für diesen Fall lassen sich in naheliegender Weise berechnen.

Es ist von verschiedener Seite bemerkt[8]) worden, daß die Energieverteilung im elektrischen Spektrum für verschiedene Gase bei gleicher Entladungsspannung in der Regel dasselbe Bild zeigt. Sind für zwei Gase die Massen und Geschwindigkeiten $m_1 v_1$ und $m_2 v_2$, so können wir schreiben

$$y = \frac{eB}{m_1 v_1^2} = \frac{eB}{m_2 v_2^2}$$

und

$$-dy = \frac{2y\,dv_1}{v_1} = \frac{2y\,dv_2}{v_2},$$

woraus folgt

$$\frac{dv_1}{dv_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}.$$

Die entsprechenden Geschwindigkeitsbereiche sind den Quadratwurzeln aus den Atomgewichten umgekehrt proportional. Nimmt man E_v als Ordinate und v als Abszisse, so werden die Kurven für die leichteren Teilchen viel länger sein, als für die schwereren.

Läßt man ein elektrisches Spektrum auf ein den ganzen Rohrquerschnitt sperrendes Blech fallen und macht man in diesem an der Stelle y einen Schlitz von der Breite dy, so gehen durch diesen die Teilchen hindurch, welche einen sehr schmalen Geschwindigkeitsbereich dv umfassen und ein homogenes Strahlenbündel bilden. Durch Änderung des Kathodenfalls wird die Homogenität des Bündels nicht beeinträchtigt, da der Schlitz nur die Teilchen durchläßt, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ liegt. Macht man das Beobachtungsrohr mit geschlitztem Blech mit Hilfe eines hochvakuumdichten Kugelgelenkes frei beweglich, so kann man den Schlitz an eine beliebige Stelle des Spektrums bringen. Dabei ändert sich der Geschwindigkeitsbereich dv in der Weise, daß, je kleiner v, desto homogener das Bündel ist. Diese Anordnung, welche dem Gebrauche des Monochromators in der Optik entspricht, ist von H. v. Dechend und W. Hammer angegeben und von letzterem[9]) für die genaue Messung der spezifischen Ladung der Wasserstoffkanalstrahlen benutzt worden.

II. Empfänger für Kanalstrahlen.

Für die Untersuchung der elektrisch und magnetisch zerlegten Kanalstrahlen hat man in früheren Arbeiten hauptsächlich ihre phosphoreszenzerregende Wirkung benutzt. Diese Methode hat viele Nachteile. Der größte davon ist wohl der, daß die meisten Phosphoreszenzschirme unter der Wirkung der Kanalstrahlen die Fähigkeit zu leuchten einbüßen, und zwar desto mehr, je intensiver an der betreffenden Stelle die Strahlen sind[10]). Infolgedessen gibt die Phosphoreszenzmethode leicht ein falsches Bild von der Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen.

Bei der Untersuchung komplizierter elektromagnetischer Spektra der Kanalstrahlen ist es außerdem sehr wichtig, daß man bleibende

Aufzeichnungen der Kurven bekommt, die man genau ausmessen und miteinander vergleichen kann.

In den neueren Arbeiten, über welche hier berichtet wird, sind fast ausschließlich andere Beobachtungsmethoden zur Anwendung gekommen. Je nach dem Zwecke der Untersuchung ist die energetische, photographische oder Ladungsmethode angewandt worden.

Die spektralanalytische Methode, die auf der Beobachtung des von J. Stark entdeckten Dopplereffektes im Lichtspektrum der Kanalstrahlen beruht, fällt aus dem Rahmen dieser Zusammenfassung heraus. Sie wird Gegenstand eines besonderen Berichtes in diesem Jahrbuch sein.

Die energetische Methode für die Beobachtung des magnetisch oder elektrisch zerlegten Kanalstrahles ist von W. Wien [11]) angegeben und ausgebildet worden. Eine Rubenssche lineare Thermosäule wurde in den Gang der Strahlen gesetzt und der Thermostrom mit Galvanometer gemessen. Durch Drehen eines Schliffes und der mit ihm verbundenen Schraube wurde die Thermosäule im Vakuum längs des Kanalstrahlspektrums verschoben und die Energiekurve der abgelenkten und nicht abgelenkten Kanalstrahlen in dieser Weise aufgenommen.

Um die störende Wirkung, welche die Umladungen der Teilchen während des Passierens des ablenkenden Feldes bei höheren Drucken verursachen, nach Möglichkeit zu vermindern, wird zwischen dem Raum, wo die Entladung stattfindet, und dem Beobachtungsraum, wo das ablenkende Feld und die Thermosäule sich befindet, eine Kapillare eingeschaltet. Durch das Pumpen vom Beobachtungsraum aus und Einlassen des Gases in den Entladungsraum kann man zwischen beiden eine beträchtliche Druckdifferenz herstellen.

Schon die ersten Messungen mit dieser neuen Methode haben gezeigt, daß die Helligkeitsverteilung auf dem Phosphoreszenzschirm ein falsches Bild von der Energieverteilung gibt, wenn man die Strahlen von verschiedenem $\frac{e}{m}$ miteinander vergleichen will. So hat man früher unabhängig von der Gasfüllung der Entladungsröhre auf dem Phosphoreszenzschirm fast ausschließlich die Wasserstoffteilchen beobachtet und nur mit großer Mühe ist es erst später gelungen, die Verunreinigung mit Wasserstoff soweit zu vermeiden, daß auch die schwereren Teilchen zum Vorschein gekommen sind. Die Messungen mit Thermosäule dagegen zeigen, daß mit Sauerstoffüllung auch ohne besondere Vorsichtsmaßregeln die Energie der abgelenkten Sauerstoffstrahlen viel größer ist, als die Energie der Wasserstoffstrahlen. (Vgl. Kurve Nr. 35c [12])).

Daraus kann man schließen, daß die leichten schnellen Wasserstoffteilchen bei gleicher kinetischer Energie eine viel stärkere Phosphoreszenz erregen, als die schwereren Sauerstoffteilchen.

Aber auch für gleich schwere Teilchen ist die Phosphoreszenzhelligkeit nicht der Teilchenzahl proportional.

E. Rüchardt[13]) photometriert längs des Phosphoreszenzstreifens im elektrischen Wasserstoffspektrum und berechnet aus den Energiemessungen die Teilchenzahlverteilung auf verschiedene Geschwindigkeiten. Es ergibt sich, daß die Phosphoreszenzintensität, bezogen auf gleiche Teilchenzahl, desto geringer ist, je kleiner die Geschwindigkeit des erregenden Teilchens ist und daß unterhalb einer bestimmten Grenzenergie (3000 Volt) des erregenden Teilchens auch bei beliebig großer Teilchenzahl keine Phosphoreszenz mehr stattfindet. Dagegen ist die Phosphoreszenzintensität von dem Ladungszustand, ob neutral oder positiv, unabhängig. Bei gleichem v ist sie der Anzahl der Teilchen proportional.

Die elektrische Auffängermethode ist schon in älteren Arbeiten von W. Wien und J. J. Thomson für die Untersuchung der abgelenkten Kanalstrahlen benutzt worden.

Neuerdings hat J. J. Thomson[14]) diese Methode soweit ausgebildet, daß man imstande ist, die relative Zahl der geladenen Teilchen mit verschiedenem $\frac{e}{m}$ zu messen.

Die Anfänge der Parabeln mit verschiedenem $\frac{e}{m}$ haben in der Regel alle die gleiche elektrische Ablenkung y. Da im allgemeinen

$$\frac{e}{m} = \frac{x^2 B}{y A}$$

ist, so kann man durch stufenweise Verstärkung des magnetischen Feldes allein die sämtlichen Parabelbögen nacheinander an genau dieselbe Stelle auf dem Phosphoreszenzschirm bringen. Macht man an dieser Stelle einen parabolischen Schlitz von 1 mm Breite, so gehen die Teilchen von gleichem $\frac{e}{m}$ aber verschiedenem v durch diesen hindurch. Hier werden sie mit einem isoliert aufgestellten Faradayzylinder aufgefangen. Die Ladung wird mit einem Elektrometer gemessen. Sie gibt die Anzahl der Teilchen an, wenn bei vorliegenden Versuchsbedingungen (Druck, Geschwindigkeit) die Neutralisation des Strahles auf der Strecke zwischen dem ablenkenden Feld und dem Auffänger zu vernachlässigen ist.

Mit dieser Methode konnte J. J. Thomson die unverhältnismäßig große Empfindlichkeit des Willemitschirmes für Wasserstoffstrahlen, in Vergleich zu den schwereren Teilchen, feststellen. So ist zum Beispiel die Wasserstoffatomparabel auf dem Willemitschirm auch dann noch stärker als die Sauerstoffmolekülparabel, wenn die Anzahl der Sauerstoffmoleküle, mit dem Auffänger gemessen, 300 mal größer ist, als die Zahl der Wasserstoffatome.

J. Koenigsberger und J. Kutschewski[15]) haben versucht, die photographische Platte für die Untersuchung der abgelenkten Kanalstrahlen zu verwenden. Die Versuche mit verschiedenen Plattensorten haben ein negatives Resultat ergeben. Auch bei langer Exposition haben sie nur eine allgemeine Schwärzung durch die Lichtemission der Kanalstrahlen, dagegen kein Bild des magnetisch abgelenkten und unabgelenkten Kanalstrahlbündels bekommen. Dagegen glückte es ihnen, mit Chlorbromsilberpapier ein Bild der abgelenkten Kanalstrahlen zu erhalten.

Um die photographische Methode auch für quantitative Versuche brauchbar zu machen, maßen J. Koenigsberger und J. Kutschewski[16]) die Schwärzung des empfindlichen Papiers in ihrer Abhängigkeit von der Ladung, Masse und Geschwindigkeit der Teilchen. Es hat sich dabei ergeben, daß die Schwärzung von der Ladung praktisch unabhängig ist. Bei gleichem $\frac{e}{m}$ und v ist sie unterhalb einer Schwärzungsgrenze der Zahl der auffallenden Teilchen proportional. Die maximale Schwärzung ist, in einer willkürlichen Skala gemessen, für H_1 — 150, $H_2 = 95$, He — 85 und O_1 — 35. Ob für verschiedene $\frac{e}{m}$ und verschiedene v die Schwärzung nur der Zahl der Teilchen proportional ist, ist nicht ermittelt worden. Das müßten Messungen mit Thermosäule nach der Methode von W. Wien ergeben. Aber schon aus dem Vergleich des Photogramms (Fig. 1, Tafel II S. 1007, Verh. d. D. phys. Ges. 1910), das mit Luftfüllung gemacht ist und das Überwiegen des Wasserstoffs zeigt, mit der Energiekurve von W. Wien (Nr. 35c, S. 897, Ann. d. Ph. 33, 1910) kann man folgern, daß auch die photographische Methode, ähnlich wie die Phosphoreszenzmethode, für die schnellen leichten Teilchen viel empfindlicher ist, als für die schweren langsamen von derselben kinetischen Energie.

J. Koenigsberger und J. Kutschewski[17]) haben ihre Radiogramme mit Chlorbromsilberpapier gemacht. Auf gewöhnlichen Trockenplatten haben sie unter gleichen Bedingungen auch mit langer Expo-

sition (bis 10 Minuten) keine Wirkung gefunden. J. J. Thomson[18]) hat dagegen auch auf der photographischen Platte (Imperial Sovereign) sehr scharfe Schwärzungsbilder der Kanalstrahlen erhalten. Seine Versuchsanordnung unterscheidet sich von der üblichen durch einen sehr tiefen Druck im Beobachtungsraum, geringen Abstand zwischen der Platte und dem Kanalende und durch einen außerordentlich engen Kanal in der Kathode. Seine Radiogramme bestehen aus schmalen scharfen Streifen, auf welchen die feinsten Einzelheiten klar hervortreten, wodurch eine ganze Fülle neuer Erscheinungen zum Vorschein kam.

Die vergleichenden Messungen mit dieser Methode und mit dem Auffänger[19]) haben wieder gezeigt, daß die Intensitäten der Parabeln keinerlei quantitative Anhaltspunkte geben, wenn es sich um Teilchen mit verschiedenem $\frac{e}{m}$ handelt. Läßt man zum Beispiel in den Entladungsraum Wasserstoff und Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen ein, so entspricht die relative Zahl der Wasserstoff- und Sauerstoffteilchen, mit dem Auffänger gemessen, der Zusammensetzung des Füllgases. Die relative Intensität der entsprechenden Parabeln auf der photographischen Platte zeigt dabei nur ganz geringe Änderungen. Die negative Wasserstoffatomparabel erscheint auf der Platte oft in der Intensität, die mit der der negativen Sauerstoffatomparabel vergleichbar ist. Mit dem Auffänger sind die negativen Wasserstoffatome kaum merklich, die negativen Sauerstoffatome geben dagegen einen großen Elektrometerausschlag.

Es ist bemerkenswert, daß die Resultate mit der photographischen und der elektrischen Methode im Falle des Quecksilbers keinen so großen Unterschied zeigen, wie man es für diese schweren Teilchen nach den Resultaten mit Wasserstoff und Sauerstoff erwarten konnte[20]).

C. T. Knipp[21]) läßt die mit Wehneltscher Kathode erzeugten Kanalstrahlen auf die photographische Platte einwirken. Ihre Geschwindigkeit ist zu klein, um eine Wirkung hervorzurufen. Setzt man eine beschleunigende Spannung von ca. 1000 Volt hinter der Kathode an, so entstehen auf der Platte Schwärzungsbilder[22]), deren Ausmessung die Berechnung der Geschwindigkeit und der spezifischen Ladung der Teilchen gestattet. Die Geschwindigkeit des Wasserstoffatoms beträgt $3{,}12 \cdot 10^7$ cm/sec bei der beschleunigenden Potentialdifferenz von 1093 Volt. Die aus diesem Radiogramm berechneten Geschwindigkeiten haben einen um ca. 40 Proz. geringeren Wert, als es der ganzen beschleunigenden Spannung entsprechen würde. Die aus einem anderen Radiogramm berechneten Geschwindigkeiten sind nur um 10 Proz. zu klein.

Die Röhre war mit Luft gefüllt. Es sind außer H^+ und H_2^+ Teilchen auch verschiedene schwerere Ionen beobachtet worden.

E. Gehrcke u. O. Reichenheim[22a]) lassen die Anodenstrahlen auf eine im Beobachtungsraum aufgestellte photographische Platte fallen. Es ergeben sich bei magnetischer und elektrischer Ablenkung scharfe Flecke, zum Unterschied von den bei Kanalstrahlen beobachteten Parabeln.

T. Retschinsky[23]) hat die Wirkung der Kanalstrahlen auf die photographische Platte (Schleußners Spezial-Rapid, Perutz für Diapositive) bei sehr verschiedenen Expositionszeiten untersucht und bei denselben Versuchsbedingungen die Energiekurven mit dem Thermoelement aufgenommen. Die von dem abgelenkten Kanalstrahlenbündel getroffenen Stellen der Platte zeigen nach der Entwickelung bei einer kurzen Expositionsdauer nur eine diffuse Schwärzung. Vergrößert man stufenweise die Expositionszeiten, so wird die Schwärzung erst etwas stärker, dann wieder schwächer, dann verschwindet sie ganz und die getroffenen Stellen der Platte werden im reflektierten Lichte sichtbar. Vergrößert man noch mehr die Expositionsdauer, so tritt eine Art Solarisation[24]) ein, die getroffenen Stellen bleiben beim Entwickeln weiß auf schwarzem Grunde, der von der diffusen Lichtemission der Kanalstrahlen herrührt. Diese weißen Streifen sind ziemlich scharf begrenzt. Sie werden desto breiter, je länger die Dauer der Exposition ist. Deshalb hat man in der Breite des Streifens ein angenähertes Maß für die Intensität der Kanalstrahlen. Ist der schwarze Grund nicht stark genug, so kann man die Platte während der Entwickelung mit weißem Lichte belichten; dadurch werden die Streifen schmäler und schärfer.

Vergleicht man die mit dieser Solarisationsmethode gemachten Radiogramme für Sauerstoff mit der Energiekurve (Tafel III, Ann. d. Phys., Bd. 47, 1915), so sieht man, daß die Intensitäten der Streifen der Energiemenge und nicht der Anzahl der Teilchen entsprechen.

Für verschiedene $\frac{e}{m}$ sind die vergleichenden Energiemessungen nicht gemacht worden. Aus den Radiogrammen für Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische kann man aber schließen, daß die Solarisationsmethode, im Gegensatz zu den Schwärzungsmethoden von J. Koenigsberger und J. Kutschewski und J. J. Thomson, für die leichten Wasserstoffteilchen keine größere Empfindlichkeit besitzt, als für die schwereren Sauerstoffteilchen, gleiche kinetische Energie vorausgesetzt. Bei geringen Wasserstoffzusätzen kommt die Wasserstoffparabel überhaupt nicht zum Vorschein. Aber auch dann, wenn Wasserstoff im Über-

schuß ist, erscheint die Wasserstoffparabel schwächer, als die Sauerstoffparabel. Die Wasserstoff-Stickstoff-Gemische haben dieselben Resultate geliefert.

Will man zum Zwecke der genauen Ausmessung der Ablenkungen scharfe und schmale Streifen erhalten, so eignet sich dazu noch folgendes photographisches Verfahren.

Eine den Kanalstrahlen exponierte Platte wird zuerst in das Fixierbad gelegt. Die getroffenen Stellen bleiben weiß, die ganze Platte wird durchsichtig. Dann wird die Platte in den Entwickler gelegt und belichtet. Dann nochmals fixiert. Man bekommt so scharfe dunkle Streifen an den von Kanalstrahlen getroffenen Stellen[25]). Bei geeigneter Wahl der Expositionszeit und der Dauer des ersten Fixierens kann man ganz schmale Flecke an den Stellen der Energiemaxima bekommen. Die Einzelheiten kommen dagegen bei diesem Verfahren nicht zum Vorschein.

III. Die experimentellen Ergebnisse aus den Jahren 1910—1915.

Nachdem in den ersten zwei Kapiteln die Untersuchungsmethoden besprochen sind, wird in dem vorliegenden Kapitel das vorhandene Beobachtungsmaterial in chronologischer Reihenfolge behandelt. Die Ergebnisse, welche mit der kinetischen Theorie der Kanalstrahlen in Zusammenhang stehen, werden, um Wiederholungen zu vermeiden, erst im vierten, fünften und sechsten Kapitel besprochen.

Die erste mit der energetischen Methode ausgeführte Arbeit von W. Wien[26]) hat ein umfangreiches Beobachtungsmaterial quantitativer Art geliefert. Mit einer im Vakuum verschiebbaren linearen Thermosäule sind zahlreiche Energiekurven aufgenommen, und zwar wurde die Thermosäule zuerst durch das unzerlegte Kanalstrahlenbündel geführt, dann wurde ein ablenkendes elektrisches oder magnetisches Feld eingeschaltet und die Energieverteilung in dem unablenkbaren und dem positiven abgelenkten Bündel ermittelt. Mit umgekehrtem Felde konnte man auch die Energieverteilung der negativen Teilchen messen.

Im folgenden sind die Resultate der Energiemessungen im magnetischen Spektrum für verschiedene Gase kurz zusammengestellt.

Wasserstoff. Das Einschalten des magnetischen Feldes bewirkt eine Verminderung der maximalen Ordinate des unzerlegten Bündels um ca. 30 Proz. Bei genügender Stärke des Magnetfeldes erscheint neben dem Maximum des unablenkbaren Bündels ein zweites, das den positiven Teilchen entspricht. Die maximale Ordinate des zweiten Maximums ist ca. $^1/_{15}$ der des ersten. Die Breite[27]) ist dagegen bei dem

zweiten Maximum größer, was auf Inhomogenität der Geschwindigkeit zurückgeführt wird. Mit Erhöhung der Entladungsspannung wächst auch die Energie des abgelenkten Bündels. Das Verhältnis der beiden Maxima bleibt aber unter $^1/_{10}$.

Die Energie der negativen Teilchen ist sehr viel kleiner als die der positiven.

Der Druck im Beobachtungsraum war von der Größenordnung 0,005 mm *Hg*. Die Spannung variierte zwischen 18000 und 45000 Volt.

Sauerstoff. Um für Sauerstoff dieselbe Ablenkung, wie für Wasserstoff zu erhalten, muß man das Magnetfeld im Verhältnis 1 : 4 verstärken (Quadratwurzel aus den Atomgewichten). Das Eigentümliche für Sauerstoff ist das Überwiegen der negativen Teilchen über die positiven, was durch Anwesenheit von *Hg*-Dampf im Beobachtungsraum begünstigt wird. Wird der *Hg* Dampf durch das Tauchen eines Ansatzrohres in flüssige Luft kondensiert, so überwiegen wieder die positiven Teilchen. Auch in Gegenwart von *Hg*-Dampf überwiegen die positiven Teilchen, wenn der Druck im Beobachtungsraum höher ist. Die Sauerstoffmoleküle bewirken daher positive Ionenbildung. Ähnlich wirken auch Stickstoffmoleküle. Das Einleiten von Wasserstoff[28]) oder Tetrachlorkohlenstoff in den Beobachtungsraum begünstigt dagegen die negative Ionenbildung.

Ein schwaches positives Maximum befindet sich auch an der Stelle, die dem Atomgewicht von Wasserstoff entspricht.

Der Druck im Beobachtungsraum war in den meisten Fällen von der Größenordnung 0,0005 mm *Hg*. Bei diesem Druck verminderte das Einschalten des Magnetfeldes die maximale Ordinate des unzerlegten Strahles um ca. 35 Proz. Diese Verminderung steigt bis zu 50 Proz. für den Fall, daß der Druck im Beobachtungsraum 0,005 mm *Hg* beträgt.

Die Entladungsspannung war 15000 bis 40000 Volt.

Stickstoff. Bei Stickstoffkanalstrahlen überwiegen auch ohne Kühlung die positiven Teilchen über die negativen.

Bei höheren Drucken verschwindet das Maximum bei der positiven Energiekurve, während das negative Maximum bemerkbar bleibt. Das ganze unablenkbare Bündel verschiebt sich im magnetischen Felde nach der Seite, wohin die positiven Ionen abgelenkt werden[29]).

Vergleicht man die positiven Stickstoffenergiekurven in Sauerstoff und in Wasserstoff miteinander, so sieht man im ersten Fall die Verstärkung der positiven Ionen. Bei den negativen Kurven ist der Unterschied nicht bemerklich. Druck —0,0008; Entladungsspannung —27000 bis 45000 Volt.

Jod. An die Entladungsröhre wurde ein mit Jod gefülltes Glasgefäß angesetzt, das mit fester Kohlensäure auf niedrige Temperatur gebracht war. Andere Ansatzröhren tauchten in flüssige Luft. Auf diese Weise konnte in dem Joddampf eine sehr konstante Entladung erzeugt werden. Die Regelmäßigkeit der Entladung war größer, als bei anderen Gasen.

Im magnetischen Spektrum der Jodkanalstrahlen sind zwei positive Maxima vorhanden. Sie entsprechen den Atomgewichten von Sauerstoff und Jod. Dagegen fehlt vollständig das Wasserstoffmaximum.

Das Auffallende bei der Jodfüllung ist die große Energie der beiden positiven Maxima. So ist das Sauerstoffmaximum erheblich stärker als in den Sauerstoffstrahlen selbst. Das positive Jodmaximum beträgt bei höheren Spannungen mehr als die Hälfte des unzerlegten Strahles.

Die beiden Maxima sind noch in einer anderen Hinsicht bemerkenswert. Sie sind nicht mehr so flach, wie mit Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoffüllung. Das unablenkbare Bündel ist beinahe so breit, wie das abgelenkte, was auf eine homogene Geschwindigkeit der positiven Teilchen hinweist[30]).

Da die Regelmäßigkeit der Entladung größer war, konnte man die Messungen bis zu den Spannungen von ca. 53000 Volt ausdehnen.

Die Energiekurven im elektrischen Spektrum sind für Wasserstoff und Sauerstoff aufgenommen worden. Für beide Gase ist die elektrische Ablenkung bei gleicher Spannung gleich groß. Daraus kann man schließen, daß die Verhältnisse bei den Entladungen in verschiedenen Gasen die gleichen sind. Die Teilchen mit verschiedenem $\frac{e}{m}$ haben vor der Kathode die gleiche Potentialdifferenz durchlaufen müssen.

Das ganze umfangreiche Beobachtungsmaterial, das über 100 Energiekurven umfaßt, wurde in folgender Weise verwertet.

Aus den Gleichungen

$$x = \frac{eA}{mv} \quad \text{und} \quad eV = \tfrac{1}{2} mv^2,$$

wo V die Entladungsspannung bedeutet, folgt

$$\frac{\sqrt{\frac{m}{e}} \cdot \sqrt{V} \cdot x}{A} = \text{Konst.}$$

Da die Versuche mit drei verschieden langen Röhren gemacht worden sind, so mußte man diesen Ausdruck noch auf gleiche Ent-

fernung zwischen dem Magnetfeld und der Thermosäule reduzieren. Diese Entfernung betrug $f = 11{,}7$ cm, $f_1 = 15{,}6$ cm und $f_2 = 26{,}0$ cm.

Der Ausdruck

$$b = \frac{\sqrt{\frac{m}{e}} \cdot \sqrt{V} \cdot x \cdot f}{A \cdot f_1}$$

ist für verschiedene Entladungsspannungen, Gase und Entladungsröhren konstant.

Die aus den magnetischen Energiekurven berechneten Werte von b zeigen eine Konstanz, die der Genauigkeit der Beobachtung entspricht. Nur in drei Fällen sind größere Abweichungen gefunden, die durch Beobachtungsfehler nicht erklärt werden können: die Jodkanalstrahlen bei sehr hohen Spannungen haben zu große, Wasserstoffreste in Sauerstoffstrahlen und Sauerstoffreste in Jodstrahlen zu kleine Werte von b ergeben [31]).

Setzt man die Werte von $\frac{e}{m}$ als bekannt voraus, so kann man das beschleunigende Potential aus den Ablenkungen bestimmen und mit der Entladungsspannung V_0 vergleichen. Der Wert $\frac{V}{V_0}$ berechnet sich aus der magnetischen Ablenkung zu ca. 0,59; aus der elektrischen —0,53 [32]). Die Konstanz von b zeigt, daß immer derselbe Bruchteil des ganzen Kathodenfalls zur Beschleunigung der Teilchen dient.

Die erste mit der photographischen Methode ausgeführte Arbeit ist von J. Koenigsberger und K. Kilchling [33]) veröffentlicht worden. Sie untersuchen zunächst die Veränderungen der Strahlen auf ihrer Bahn mit der J. J. Thomsonschen Anordnung der gekreuzten Magnetfelder. Der Wasserstoffstrahl passiert zuerst das erste Feld und wird in einen positiven und einen neutralen Teil zerlegt. In einiger Entfernung befindet sich das zweite Feld. Dieses trennt von dem neutral gewesenen Teil diejenigen Teilchen, die sich auf der Strecke zwischen dem ersten und zweiten Feld dissoziieren und von dem positiv gewesenen Teil diejenigen, die sich auf dieser Strecke neutralisieren. Auf dem photographischen Papier erhält man vier kreisrunde Schwärzungen, die miteinander durch schwarze Streifen verbunden sind.

Diese Umladungsstreifen rühren von den Teilchen her, die während des Passierens der ablenkenden Felder ihre Ladung gewinnen oder verlieren und deshalb nicht die ganze Ablenkung erleiden. Durch diese Versuche werden die mit der Phosphoreszenzmethode gewonnenen Resultate von J. J. Thomson mit einer objektiven Methode bestätigt.

Das Radiogramm für Sauerstoff entspricht im wesentlichen dem des Wasserstoffs, nur kommt ein gleich starker und gleich dimensionierter negativer Anteil hinzu. Die Neutralisation erfolgt für Sauerstoff rascher als für Wasserstoff.

Die Reproduktionen der Radiogramme zeigen, daß die Umladungsschwärzungen bei den Drucken im Beobachtungsraum von der Größenordnung 10^{-3} mm *Hg* eine mit den kreisrunden Schwärzungen vergleichbare Intensität besitzen. Bei den Drucken von ca. 10^{-4} mm *Hg* dagegen treten sie im Vergleich mit den runden Schwärzungen fast ganz zurück. Bei gleichen Drucken ist der Umladungsstreifen um so stärker, je schwerer das Gas im Beobachtungsraum ist.

Die Geschwindigkeit des dissoziierten Wasserstoffstrahles ist praktisch der des primär positiven gleich. Dasselbe gilt auch für Sauerstoff. Die negativen Sauerstoffstrahlen werden durch Kühlung mit CO_2 oder flüssiger Luft geschwächt. Ihre Geschwindigkeit ist der der positiven gleich.

Mit ebener Kathode und bei gleichmäßiger Röhrenweite von 4 cm hat man in der Regel ein scharfes kreisrundes Bild der positiven Strahlen, das bei höheren Drucken im Beobachtungsraum etwas längliche Gestalt annimmt[34]).

Die elektrische Ablenkung ist für alle Teilchen ($H+$, H_2+ und $O+$) gleich groß. Bei hohem Vakuum und Hohlspiegelkathode zeigt das Bild der Wasserstoff- und Sauerstoffatome zwei Intensitätsmaxima. Sie werden durch zwei bevorzugte Ionisierungsstellen im Dunkelraum vor der Kathode erklärt. Die Wasserstoffmolekülparabel zeigt nur das elektrisch weniger abgelenkte Maximum, welches auch bei ebener Kathode vorkommt. Auch für die zweiten Intensitätsmaxima sind die elektrischen Ablenkungen der beiden Ionenarten ($H+$ und $O+$) gleich groß.

Die Ausmessung der Radiogramme hat folgende Ionenarten ergeben:

$$H+,\ H+_2,\ O+,\ O_2+,\ Hg+,\ (C+?),\ (N+?),\ O^-.$$

In seiner nächsten Arbeit führt J. J. Thomson[35]) zwei Verbesserungen in die Versuchsanordnung ein: er benutzt die photographische Platte, statt Phosphoreszenzschirm, als Empfänger, und macht Gebrauch von der Wienschen Durchströmungsmethode. Bei seinen früheren Versuchen war der Druck im Entladungs- und Beobachtungsraum gleich hoch. Die tieferen Drucke im Beobachtungsraum wurden früher nur durch Anwendung großer Entladungsgefäße erreicht.

In der Arbeit sind mehrere Radiogramme der zerlegten Kanalstrahlen reproduziert. Wie früher entspricht die horizontale Ablenkung dem elektrischen, die vertikale — dem magnetischen Feld. Durch

gleichzeitige Wirkung der gekreuzten Ablenkungen werden die Kanalstrahlbündel in eine Reihe von Parabelbögen zerlegt (vgl. S. 67). Man unterscheidet auf den Radiogrammen deutlich zwei Typen von Linien. Die stärkeren Linien bilden kurze Parabelbögen von ungleichmäßiger Intensität, deren Anfänge sämtlich auf derselben Vertikallinie liegen. Das bedeutet, daß die am wenigsten abgelenkten Teilchen jeder Ionengattung die gleiche kinetische Energie besitzen. Außer diesen, als „Primärstrahlen" bezeichneten Linien, findet man auf den Radiogrammen noch andere, meistens etwas schwächere Linien, welche die Köpfe der Parabeln mit dem neutralen Fleck verbinden. Diese „sekundären" Linien verlieren an Intensität, wenn die ablenkenden Felder kürzer werden, auch hängt ihre Form von der relativen Lage der ablenkenden Felder ab. Sie entstehen infolge des Durchganges der „Primärstrahlen" durch das Gas und ihre geringere Ablenkbarkeit rührt davon her, daß sie nicht das ganze magnetische und elektrische Feld im geladenen Zustande durchlaufen haben. Da die Angaben über die sekundären Linien in einer späteren Arbeit von J. J. Thomson ergänzt und teilweise modifiziert sind, so werden diesbezügliche Resultate, um Wiederholungen zu vermeiden, weiter unten besprochen werden.

Durch die Ausmessung der Linien, welche durch Primärstrahlen erzeugt werden, sind folgende Ionengattungen festgestellt.

Wasserstoff.

$H+$ — Atom mit einer positiven Ladung.

H_2+ — Molekül.

Das Helligkeitsverhältnis der beiden Parabeln ist sehr verschieden je nach den Entladungsbedingungen.

$H-$ — Atom mit einer negativen Ladung ist vorhanden, wenn der Gasdruck in der Entladungsröhre nicht zu niedrig ist. Das negative Molekül ist niemals beobachtet worden.

Sauerstoff.

$O+$, O_2+, $O-$, O_2-; die Intensität der negativen Teilchen ist von derselben Größenordnung, wie bei Wasserstoffstrahlen.

Kohlenoxyd: $C+$, $O+$, O_2+, O_3+ (CO_2+?).

Cyangas: $C+$, $CN+$, $CN-$.

Helium: $He+$.

Chlorwasserstoffgas: $H+$, H_2+, $Cl+$, $Cl-$, und die Sauerstofflinie[36]) außerordentlich kräftig.

Der am wenigsten abgelenkte Teil der Parabel ist in der Regel auch der hellste. Diese hellen Köpfe liegen sämtlich auf derselben Vertikalen. Die ihnen entsprechenden Teilchen haben die größte Po-

tentialdifferenz vor der Kathode durchlaufen müssen, vermutlich die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und dem negativen Glimmlicht. Vom Kopf der Parabel nimmt die Helligkeit ab und der Intensitätsabfall scheint in einigen Fällen größer zu sein, als der Abnahme der kinetischen Energie entsprechen würde[37]). Das deutet auf die Verminderung in der Anzahl der Teilchen hin.

Der Intensitätsabfall ist für verschiedene Parabeln auf demselben Radiogramm sehr verschieden. So findet man neben den hellen Flecken, die fast einer einheitlichen Geschwindigkeit der Teilchen von der betreffenden spezifischen Ladung entsprechen, sehr lange Parabelbögen, für welche die maximale horizontale Ablenkung ca. 6 mal größer ist, als die kleinste. Daraus kann man folgern, daß, wenn auch die meisten Teilchen praktisch durch das Maximum der Potentialdifferenz durchgegangen und in der Nähe der Grenze des negativen Glimmlichts erzeugt worden sind, so findet doch die Erzeugung dieser Teilchen auch im ganzen dunklen Raume bis in die Nähe der Kathode statt.

Außer den Köpfen, die sämtlich auf derselben Vertikallinie liegen, haben einige Parabeln noch ein zweites Helligkeitsmaximum. So findet man auf der Parabel, die dem einfach geladenen *Hg*-Atom entspricht, außer dem Kopfe, der eine normale elektrische Ablenkung besitzt, noch ein zweites Helligkeitsmaximum, dessen Ablenkung nur halb so groß, in dem also kinetische Energie doppelt so groß ist. Es rührt von den *Hg*-Teilchen her, die vor der Kathode doppelte Ladung besaßen und eine davon verloren haben, bevor sie die ablenkenden Felder erreichten.

Eine andere Art von Doppelmaxima zeigt auf manchen Radiogrammen die $H+$-Parabel. In diesem Falle ist die elektrische Ablenkung des anormalen Flecks doppelt so groß, wie die der normalen. Da die doppeltgeladenen Moleküle dieselbe Parabel treffen, wie die einfach geladenen Atome, so ist die einfachste Erklärung für diesen Fleck die, daß er von dem Molekül herrührt, das vor der Kathode einfach geladen war und später noch eine zweite Ladung erworben hat[38]).

Die Tatsache, daß im Kanalstrahlenbündel zwei Arten von Ionen, sowohl Atome als auch Moleküle, vorkommen, wird auf folgende Weise erklärt. Nehmen wir an, daß die Ionen im ganzen dunklen Raume durch das Bombardement der Moleküle von seiten der Kathodenstrahlen erzeugt werden, so liegt es nahe, daß die langsamen Kathodenstrahlen, die in der Nähe der Kathode wirken, ein Elektron aus dem Molekül herauszuschlagen imstande sind, ohne dasselbe zu zersplittern; die schnellen Kathodenstrahlen dagegen, die in der Nähe der negativen Glimmschicht wirken, führen beim Anprall zur Zersplitterung der Mo-

leküle. Die Tatsache, daß die Atomparabeln häufig länger als die Molekülparabeln sind, scheint dieser Auffassung zu widersprechen[39]).

In einer kurzen Notiz von J. Koenigsberger und J. Kutschewski[40]) wird die neue Methode der geraden Dispersion von Kanalstrahlen besprochen (vgl. dies. Ber. S. 71). Mit dieser Anordnung ist es den Verfassern gelungen, folgende Ionenarten, die mit der früheren Anordnung von J. Koenigsberger und K. Kilchling wegen geringer Dispersion nicht genügend getrennt worden sind, nachzuweisen:

$C+$, $N+$, $O+$, O_2+, $O-$, $Ar+$.

In einer kurzen Bemerkung, die sich in der Hauptsache auf den Dopplereffekt der Kanalstrahlen bezieht, berühren H. v. Dechend und W. Hammer[41]) die Frage über die relative Lage verschiedener Parabeln auf den elektromagnetischen Radiogrammen.

Im allgemeinen haben die Köpfe aller Parabeln, mit Ausnahme von $C{+}{+}$, die gleiche elektrische Ablenkung, wenn man die Hohlspiegelkathode von 3 cm Krümmungsradius benutzt. Nur manchmal verschiebt sich das Intensitätsmaximum der H_2+-Parabel nach der Seite kleinerer kinetischen Energie, ohne daß die Verfasser in der Lage sind, die genaueren Bedingungen hierfür anzugeben.

Die Herabsetzung des Krümmungsradius von 3 cm auf 1 cm bewirkte eine starke Verschiebung der H_2+-Parabel nach der Seite kleinerer kinetischer Energie.

Der Arbeit ist eine Reproduktion des Radiogramms beigegeben.

Eine Arbeit von J. Koenigsberger und J. Kutschewski[42]) beschäftigt sich mit der Untersuchung der Heliumkanalstrahlen. Es wurden folgende Resultate erhalten.

Die Dissoziation und Assoziation des Heliums erfolgt stärker als bei Wasserstoff, aber nicht so rasch wie bei Sauerstoff.

Die Geschwindigkeit des dissoziierten Heliums ist dieselbe, wie die des primär positiven.

Bringt man etwas Wasserdampf in den Entladungsraum, so treten sofort die negativen Ionen verschiedener Stoffe auf. Gleichzeitig tritt auch das positive Wasserstoffmolekül stärker auf. Am stärksten tritt das negative Sauerstoffatom auf, das unter Umständen ebenso stark, wie das positive ist ($^1/_1$). Weniger stark ist das negative Wasserstoffatom ($^1/_3$). Ähnlich verhält sich Kohlenstoff ($^1/_4$). Sehr schwer lädt sich das Wasserstoffmolekül negativ. Das negative Heliumatom ist mit Sicherheit nicht beobachtet worden. Daraus kann man schließen, daß das Heliumatom in Übereinstimmung mit den Versuchen von J. Franck eine sehr geringe Affinität zum Elektron hat.

Erhöht man den Druck im Beobachtungsraum, so bleibt die Geschwindigkeit der Heliumstrahlen unverändert, dagegen nimmt die Zahl der Teilchen ab. Das steht im Gegensatz zu dem Verhalten der α-Strahlen.

Auf dem reproduzierten Radiogramm findet man die Schwärzungsbilder folgender Ionen: $H+$, H_2+, $He+$, $C+$, $O+$ und $O-$.

Der dissoziierte Anteil für H, H_2, He, C und O ist deutlich zu sehen.

Eine andere Reproduktion zeigt die relative Stärke der Assoziation für verschiedene Ionen. Am stärksten ist die Assoziation für O, dann kommen H_2 und He, und zuletzt H.

In der Arbeit betitelt „Eine neue Methode der chemischen Analyse" vergleicht J. J. Thomson [43]) die Methode der elektromagnetischen Analyse der Kanalstrahlen mit der der spektralen Lichtanalyse.

Die erste ist in manchen Fällen empfindlicher. So kann man zum Beispiel mit der elektromagnetischen Analyse die Anwesenheit von Helium feststellen, wenn das Lichtspektrum kein Anzeichen davon gibt.

Zweitens erlaubt die elektromagnetische Analyse das elektrische Atomgewicht sehr geringer Quantitäten des Stoffes mit relativ großer Genauigkeit zu bestimmen, wobei die Anwesenheit der Verunreinigungen nicht störend ist.

Drittens lassen sich mit dieser neuen Methode die elektrischen Atomgewichte der Stoffe bestimmen, deren Lebensdauer weniger als eine Millionstelsekunde beträgt.

Der Arbeit sind, als Beispiele, die Tabellen der elektrischen Atomgewichte und Reproduktionen der Radiogramme für den Fall, daß die Entladungen durch Stickstoff, CO, CO_2, Chloroform und CH_4 hindurchgehen, beigegeben.

Die Zahlen sind zum Teil aus der Ausmessung der sekundären Linien gewonnen [44]).

Geht die Entladung durch Luftstickstoff, so sind die stärksten primären Linien $H+$, H_2+, $N+$, N_2+ und $Hg+$. Außerdem sind einige schwächere Linien auf der positiven und negativen Seite vorhanden. Manche davon entsprechen den Teilchen mit doppelter und dreifacher Elementarladung.

Mit CO oder CO_2 Füllung bekommt man auch die Linien der Verbindungsstrahlen $CO+$ und CO_2+.

Mit CH_4 Füllung bekommt man fünf Linien $C+$, $CH+$, CH_2+, CH_3+ und CH_4+, die auch auf der Reproduktion [45]) leicht erkennbar

sind. Die Gruppen CH, CH_2 und CH_3 sind früher im freien Zustande nicht beobachtet worden.

J. Koenigsberger und J. Kutschewski[46]) haben die schon früher von ihnen angegebene photographische Methode für quantitative Versuche brauchbar gemacht und für die Untersuchung der Umladungserscheinungen und der Geschwindigkeitsbeeinflussung der Strahlen beim Durchgang durch Gase angewandt.

Für die Messung der Geschwindigkeitsänderung ist folgende Anordnung angewandt worden.

Der Strahl passiert zuerst ein elektrisches und ein magnetisches Feld, die gleichgerichtet sind und gekreuzte Ablenkungen liefern. Die Ablenkung des ersten magnetischen Feldes wird durch das zweite beim höchsten Vakuum im Entladungsraum (ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg) genau kompensiert, so daß nur die elektrische Ablenkung wirksam bleibt. Die beiden Magnetfelder sind 14 cm voneinander entfernt. Versuche haben gezeigt, daß diese Kompensation auch bei den höheren Drucken bestehen bleibt. Damit ist erwiesen, daß die Geschwindigkeit der Strahlen auf dem Wege zwischen den beiden Magnetfeldern ungeändert bleibt. Die Fehlergrenze der Versuche war $\pm$ 0,5 Proz. Die Messungen sind für $H+$, H_2+, $He+$ und $O+$ Strahlen bis zu den Drucken von ca. $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg ausgeführt. Bei diesem Druck wurde der Strahl auf 72 Proz. der ursprünglichen Intensität geschwächt.

Dasselbe negative Resultat über die Geschwindigkeitsänderung hat auch eine andere Versuchsanordnung gegeben, bei der das Verhältnis der Ablenkungen bei verschiedenen Drucken gemessen wurde.

Um die Verbreiterung des Strahles mit der Druckerhöhung zu bestimmen, ist die Schwärzung des neutralen Fleckes bei den Drucken von $6 \cdot 10^{-4}$ und $6 \cdot 10^{-3}$ mm Hg in verschiedenen Abständen von der Mitte aus gemessen. Die Verbreiterung hat sich für den neutralen Strahl als sehr gering erwiesen. Für den positiven und assoziierten ist sie kaum sicher wahrnehmbar.

Die Abnahme der Zahl der Kanalstrahlteilchen ist in der Weise untersucht, daß die Schwärzungen für den abgelenkten Strahl bei zwei verschiedenen Drucken im Beobachtungsraum und bei gleichen Versuchsbedingungen im Entladungsraum gemessen wurden. Als Beispiel sei angegeben, daß, wenn der Druck von $3 \cdot 10^{-4}$ auf $3 \cdot 10^{-3}$ mm erhöht wird, die Hälfte der Teilchen auf einer Absorptionsstrecke von 36 cm verschwindet.

Die Resultate von J. Koenigsberger und J. Kutschewski, betreffend Umladungen der Kanalstrahlen sind im Kapitel IV S. 105

wiedergegeben. Über die photographische Wirkung der Kanalstrahlen vgl. Kapitel II, S. 75.

Die nächste Arbeit von J. Koenigsberger und J. Kutschewski[47] behandelt die Bildung negativer Ionen im Kanalstrahl.

W. Wien schreibt das Auftreten negativer Sauerstoff- und Wasserstoffionen dem Wasser- und *Hg*-Dampf zu.

H. v. Dechend und W. Hammer haben auch ohne *Hg*-Dampf nur negativen Sauerstoff beobachtet.

J. Koenigsberger und K. Kilchling haben in einer früheren Arbeit positiven Sauerstoff stets, negativen bei der Anwesenheit von Dämpfen beobachtet.

In der vorliegenden Untersuchung haben J. Koenigsberger und J. Kutschewski nach vierwöchentlicher Behandlung der Kanalstrahlröhre mit sehr trockenem Sauerstoff keine negativen Ionen gefunden, auch wenn die Kohlensäurekühlung entfernt wurde, so daß *Hg*-Dampf in die Röhre treten konnte. Auch war es gleichgültig, ob der Druck groß oder klein war[48].

Läßt man reinen Wasserdampf mit etwas atmosphärischer Luft ein und evakuiert dann gleich wieder, so tritt negativer Sauerstoff schwach auf. Wasserdampf allein wirkt nur langsam.

Um die Frage über die Entstehung der negativen Ionen aufzuklären, haben J. Koenigsberger und J. Kutschewski folgende Versuchsanordnung angewandt.

Unmittelbar hinter der Kathode befindet sich das horizontale elektrische Feld. 19 cm davon entfernt ist das ebenfalls horizontale magnetische Feld angebracht. Unter der gleichzeitigen Wirkung dieser Felder erkennt man auf dem photographischen Papier fünf Schwärzungsflecke, zwei rechts vom neutralen Fleck (positive Seite) und zwei links (negative), die sämtlich auf einer horizontalen Geraden liegen. Diese Doppelmaxima der Schwärzungen werden durch die Annahme zweier Ionisierungsstellen im Entladungsraum vor der Kathode erklärt. Es sind danach außer neutralen vier Teilchensorten im Kanalstrahl vorhanden. Die diesen vier Flecken entsprechenden Teilchen sind im Anfang des Beobachtungsraumes geladen gewesen und nach Durchlaufen der Strecke von 19 cm neutral geworden (assoziiert). Das magnetische Feld lenkt von jeder dieser vier Teilchensorten nach oben und nach unten in vertikaler Richtung einen Strahl ab. Das bedeutet, daß aus den positiven Teilchen erst neutrale und dann wieder aus diesen positive und negative entstehen; aus den negativen ebenfalls erst neutrale, und dann positive und negative.

Die Geschwindigkeit der negativen Teilchen im ablenkenden Felde unmittelbar hinter der Kapillare ist etwas kleiner als die der positiven. Dagegen erleiden die im Beobachtungsraum durch Dissoziation gebildeten negativen Teilchen dabei keine Geschwindigkeitsverminderung. Daher haben die aus den erst positiven, dann neutralisierten gebildeten negativen Teilchen eine um 5—10 Proz. größere Geschwindigkeit als die primär negativen.

Die Bildung der negativen Ionen erfolgt stärker aus den Strahlen, die der Ionisierungsstelle mit geringerer Geschwindigkeit entsprechen. Es sind im magnetischen Spektrum auch drei Ionisierungsstellen beobachtet. Auch in diesem Falle ist der negative Strahl mit der geringsten Geschwindigkeit am intensivsten.

Um die Entstehung der negativen Ionen zu erklären wird angenommen, daß Umladungen auch im Entladungsraum vor der Kathode stattfinden.

Zweiwertige Ionen sind mit Sicherheit nicht beobachtet worden.

Die erste Präzisionsmessung der spezifischen Ladung des Wasserstoffatoms im Kanalstrahl ist von W. Hammer[49]) ausgeführt worden.

Es wurden die Geschwindigkeit nach der direkten Wiechert-Des Coudresschen Methode und die elektrische Ablenkung gemessen.

Diese Methode verlangt einen homogenen Kanalstrahl. Das wurde durch elektromagnetische Zerlegung des Strahles erreicht. Der Zerlegungsraum und die Beobachtungsröhre sind miteinander durch ein Kugelgelenk hochvakuumdicht verbunden. Durch Drehung der Beobachtungsröhre, in welcher sich ein Schirm mit einem Loch von 0,8 mm Durchmesser befindet, konnte man eine beliebige Stelle der Parabel auf dieses Loch werfen.

Ist in dieser Weise ein Strahlenbündel von bestimmter Geschwindigkeit aus dem Spektrum herausgegriffen und die Beobachtungsröhre in dieser Lage befestigt, so wird die Geschwindigkeit des Bündels automatisch konstant gehalten. Dadurch wird man von den Schwankungen der Entladungsspannung unabhängig.

Die definitiven Messungen[50]) haben im Mittel den Wert $\frac{e}{m}=9775$ ergeben. Der aus der Elektrolyse bekannte Wert für das Wasserstoffion ist 9654. Die geringe Abweichung liegt gänzlich innerhalb der Fehlergrenzen. Die Geschwindigkeit dieses Wasserstoffions war $v=2{,}51\cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$.

Die erheblichen Schwierigkeiten dieser Messungen sind wohl am

besten aus den folgenden Zahlen ersichtlich: Auf der Hochvakuumseite befanden sich: 12 Schliffe, 18 Kittstellen, ein Hahn und ein Kugelgelenk. Es wurde stets bei Drucken $2-3 \cdot 10^{-5}$ mm *Hg* gearbeitet.

In der vierten Abhandlung über positive Strahlen untersucht W. Wien[51]) das Verhalten der Kanalstrahlen beim Durchgang durch Quecksilberdampf.

Der Strahl dringt durch eine Kapillare in den Beobachtungsraum. An diesem sind zwei Glasröhren seitlich angesetzt, die eine im Anfang, die andere am Ende, die in flüssige Luft getaucht werden konnten. Die zweite Röhre enthält etwas Quecksilber. Ist nur die erste Röhre gekühlt, dagegen die zweite etwas erwärmt, so streicht ein Strom des *Hg*-Dampfes durch den Beobachtungsraum hindurch. Sind die beiden Röhren gekühlt, so kondensiert sich *Hg*-Dampf wieder. Da das erste Rohr stets gekühlt und das Quecksilber im zweiten sorgfältig gereinigt und getrocknet war, so konnte bei dieser Versuchsanordnung kein anderer Dampf im Beobachtungsraum vorhanden sein.

Die Messungen sind im magnetischen Spektrum mit Thermosäule für Sauerstoff und Wasserstoff ausgeführt worden. Das zerlegende Magnetfeld ist für diese Versuche möglichst kurz gewählt.

In Übereinstimmung mit den früheren Versuchen hat sich ergeben, daß durch den Quecksilberdampf die Sauerstoffkanalstrahlen einen Überschuß von negativen Ionen erhalten.

Auf die Wasserstoffkanalstrahlen war *Hg*-Dampf ohne solche Wirkung.

Um den Einfluß des *Hg*-Dampfes auch auf die Umladung zu untersuchen, ist die Anordnung etwas geändert. Das ablenkende Magnetfeld ist 14 cm lang gemacht. In der Mitte des Beobachtungsraumes befindet sich ein mit Quecksilber gekühltes seitliches Ansatzrohr, das im Ölbade auf verschiedene Temperaturen erwärmt werden konnte. Am Anfang und am Ende war je ein Kühlrohr angesetzt.

Es wurde die Schwächung des Strahls durch das Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen des Ölbades zwischen 20⁰ und 180⁰ beobachtet. Diese Schwächung ist desto größer, je größer die Zahl der Teilchen ist, die im Magnetfeld eine Ladung bekommen haben. Sie gibt ein Maß für die Stärke der Umladung.

Die Versuche haben gezeigt, daß bei der Zimmertemperatur des Ölbades die prozentische Schwächung des Strahles für Wasserstoff größer ist, als für Sauerstoff. Mit der Temperaturerhöhung steigt auch die Schwächung, und zwar für Sauerstoff schneller als für Wasserstoff, so daß bei ca. 120⁰ die prozentische Schwächung für beide Gase gleich

ist. Der Druck des Wasserstoffs im Beobachtungsraum war im Mittel ca. $7 \cdot 10^{-3}$, der des Sauerstoffs ca. $7 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg*.

Berechnet man die hindurchgelassene Intensität in Prozenten der Intensität bei 20° des Ölbades, so hat man ein Maß für die Absorption der Strahlen im *Hg*-Dampf. Die Zunahme der Absorption mit Erhöhung der Temperatur des Ölbades ist für Wasserstoff und Sauerstoff nahe dieselbe.

Die Steigerung des *Hg*-Dampfdruckes wirkt auf die Absorption und Umladung der Wasserstoffstrahlen in ganz anderer Weise, wie die Steigerung des Wasserstoffdruckes. Steigert man den Wasserstoffdruck von $7 \cdot 10^{-3}$ auf $2 \cdot 10^{-2}$, so verliert der Strahl durch Absorption nur 37 Proz., durch Einwirkung des Magneten 96,5 Proz. Steigert man die Temperatur des Ölbades auf 134°, so werden 86 Proz. absorbiert und

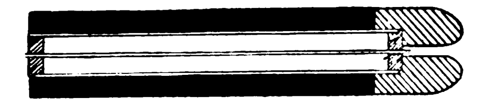


Fig. 2.

95 Proz. durch den Magneten herausgenommen. Die Umladung der Wasserstoffkanalstrahlen im Wasserstoff ist also im Vergleich zur Absorption viel größer als im Quecksilber.

Da die Intensität der Kanalstrahlen bei höherem Druck bis auf wenige Prozent durch den Magneten geschwächt werden kann, so sind dauernd ungeladene Teilchen in merklicher Anzahl nicht vorhanden.

Die Kohlensäure im Beobachtungsraum vergrößert die Anzahl der positiven Ionen in den Sauerstoffstrahlen.

In seiner nächsten Arbeit führt J. J. Thomson [52]) wieder einige Verbesserungen ein, um die Intensität des Kanalstrahles zu steigern. Es werden verschiedene Kathoden, plan, konkav und konvex, ausprobiert. Die besten Resultate gibt die Kathode von der Form, wie sie in der Fig. 2 abgebildet ist. Auch die Lage der Kathode in dem Ansatzröhrchen des Entladungsgefäßes ist von Bedeutung. Steht diese zu weit nach hinten oder ragt sie zuviel nach vorne in das Entladungsgefäß hervor, so wird die Intensität der Strahlen geringer.

Der Durchmesser des Kanals in der Kathode variierte zwischen 0,1 und 0,01 mm. Die Länge betrug ca. 8 cm.

Die Versuchsanordnung ist aus der Fig. 3 ersichtlich.

A und *B* sind Eisenstücke, die in einen Ebonitkasten eingesetzt und von den Polen des Elektromagneten *D* und *C* isoliert sind. Da

der Kathodenkanal bis zu den isolierten Eisenstücken A und B, die zur Herstellung des elektrischen Feldes dienen, reicht, so tritt ein Teilchen beim Verlassen des Kanals gleichzeitig in das magnetische und elektrische Feld ein. Dagegen hört beim Verlassen der Felder die Wirkung des elektrischen früher als die des magnetischen auf, da das letztere ein größeres Streufeld besitzt.

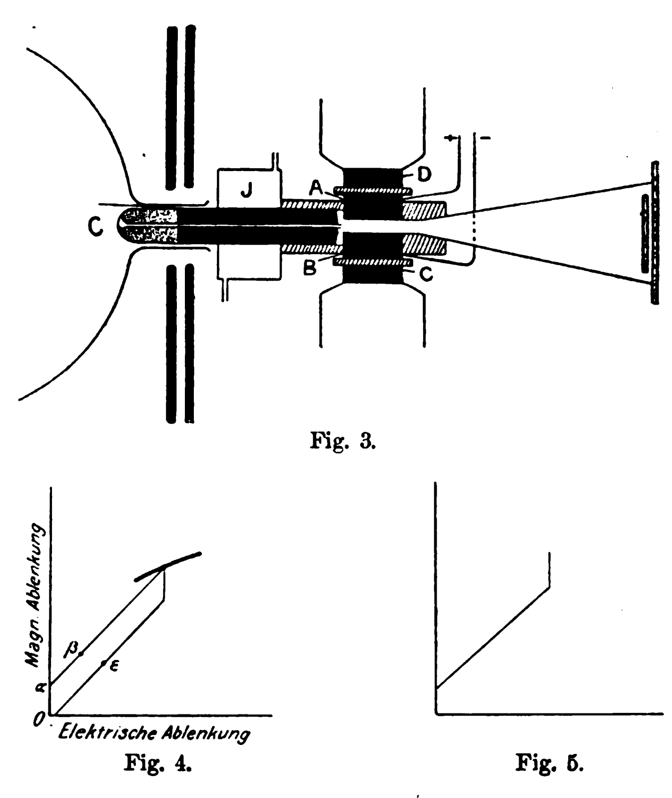


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Durch diese Anordnung der ablenkenden Felder ist die Möglichkeit gegeben zwischen zwei Sorten von Teilchen zu unterscheiden.

Diejenigen Teilchen, die den Kanal in neutralem Zustand verlassen und ihre Ladung erst an der Stelle, wo keine elektrische und nur magnetische Kraft wirkt, erhalten, werden nur in vertikaler Richtung abgelenkt und bilden auf der Platte den Teil $O\alpha$ des Umladungsstreifens (Fig. 4).

Den Teil $\alpha\ \beta$ bilden die Teilchen, die ihre Ladung schon etwas früher, noch im elektrischen Felde erhalten haben usw. Diejenigen

Teilchen, die den Kanal in geladenem Zustande verlassen und ihre Ladung erst in den Feldern verlieren, werden in der Richtung $O\varepsilon$ abgelenkt, und zwar desto weiter, je länger sie ihre Ladung behalten.

Solche Paare von sekundären Linien verbinden oft, auch auf der negativen Seite, die Parabeln der leichteren Teilchen mit dem neutralen Fleck. Bei den schwereren Teilchen ist nur die untere Linie vorhanden.

Im Falle, daß das magnetische Feld auf beiden Seiten das elektrische überragt, fallen diese beiden Linien zusammen und bilden nur eine von der Form, wie die Fig. 5 zeigt.

Da die Lage und Form der sekundären Linien von der Anordnung der ablenkenden Felder abhängt, so ist es unzuverlässig aus den Messungen an diesen die Schlüsse über Atomgewichte der Teilchen zu ziehen. Bei der Analyse des Füllgases kann man sich nur auf die Ausmessung der Parabeln verlassen. Aber auch in diesem Falle ist Vorsicht geboten, da die sekundären Linien oft parabolische Gestalt haben. Als Merkmal der primären Linien kann ihre Intensitätsverteilung dienen. Ihre stärksten Stellen (die Köpfe der Parabeln) haben in der Regel alle dieselbe elektrische Ablenkung.

Die sekundären Strahlen entstehen entweder durch Zusammenstoß eines neutralen oder durch Vereinigung eines positiven Teilchens mit dem Elektron.

Negative Teilchen. Ähnlich wie die positiven, bilden die negativen Teilchen auf den Radiogrammen Linien von zwei Typen: kurze Parabelbögen, deren Anfänge sämtlich auf derselben Vertikallinie liegen und schwächere Linien, die durch den neutralen Fleck gehen. Die negativen Linien sind oft das Spiegelbild der positiven. Die Anfänge (Köpfe) der negativen Parabel haben ungefähr dieselbe horizontale Ablenkung, wie die der positiven. Die Entstehung der negativen Teilchen läßt sich in der Weise erklären, daß die im Raume vor der Kathode ursprünglich positiven Teilchen durch Aufnahme eines Elektrons neutralisiert werden. In neutralem Zustande besitzen diese Teilchen eine so große Affinität zum Elektron, daß sie trotz ihrer großen Geschwindigkeit dieses fangen und behalten können. Diese Elektronenaffinität hängt von den chemischen Eigenschaften der Atome ab. So findet man keine negativen Teilchen bei He, Ar, N_2 und Hg. Andererseits findet man solche in auffallender Stärke bei den Atomen von H_2, C, O_2, S und Cl. Besonders interessant ist der Fall von O_2. In reinem, mit flüssiger Luft getrockneten Sauerstoff erscheint auf der negativen Seite nur die Atomparabel. Bei Zusatz von einigen Prozent Wasserstoff erscheint noch eine zweite Linie von elektrischem Atom-

gewicht 33. Diese Linie verschwindet wieder beim Zusatz von ca. 20 Proz. Wasserstoff. Sie wird der Verbindung $H_2 O_2$ zugeschrieben.

Geht die Entladung durch Kohlenstoffverbindungen hindurch, so erscheinen auf der negativen Seite in manchen Fällen folgende Ionen: C^-, C_2^-, C_3^- und C^-_4.

Verbindungsstrahlen. Es ist bemerkenswert, daß im Kanalstrahl nicht nur Atome und Moleküle zweiatomiger Gase vorkommen, sondern auch verschiedene Verbindungen. So findet zum Beispiel J. J. Thomson folgende Ionen:

$$H_3+,\ N_3+,\ O_3+,\ CO+,\ CO_2+,\ NH_3+,\ C_2-,\ C_3-,\ C_4-,\ CH+,\ CH_2+,\ CH_3+,\ CH_4+$$

und viele andere.

Teilchen mit doppelter Ladung. Die Atome fast aller Elemente, außer Wasserstoff, kommen manchmal auch mit doppelter Ladung vor. Die Anzahl der doppelt geladenen Teilchen ist aber im Verhältnis zu der der einfach geladenen immer gering. Es ist leicht, die doppelt geladenen Atome festzustellen, da sie auf den Radiogrammen die Parabeln von doppeltem elektrischen Atomgewicht $\left(\frac{m}{e}\right)$ bilden. Die Parabel der doppeltgeladenen Moleküle fällt dagegen mit der der einfach geladenen Atome zusammen und die eindeutige Zuordnung ist infolgedessen erschwert. Man kann aber auf indirektem Wege sich überzeugen, daß es ausschließlich Atome sind, die in doppeltgeladenem Zustande vorkommen. Die Teilchen, die vor der Kathode zwei Ladungen hatten, bekommen auch die doppelte kinetische Energie. Verliert ein solches Teilchen eine von seinen Ladungen hinter der Kathode, so muß es die Parabel treffen, welche den einfach geladenen Teilchen entspricht, da es aber die doppelte kinetische Energie besitzt, so ist seine elektrische Ablenkung die Hälfte von der, welche die mit einfacher Ladung beschleunigten Teilchen haben. Die betreffende Parabel enthält infolgedessen eine schwächere Fortsetzung gegen die vertikale Achse, wodurch in manchen Fällen ein zweites Helligkeitsmaximum entsteht. Eine solche Fortsetzung erscheint nur an Atomparabeln und niemals an Molekülparabeln. Gleichzeitig mit dieser Fortsetzung der Parabeln der einfach geladenen Atome erscheint auf dem Radiogramm auch die Parabel, die den doppeltgeladenen Atomen entspricht.

Die nächste Arbeit von J. J. Thomson[53]) behandelt mehrfach geladene Atome. Da die meisten Teilchen einfache Ladung tragen und dieselbe Potentialdifferenz durchlaufen, so liegen die Intensitätsmaxima sämtlicher Parabeln auf einer vertikalen Linie in einiger Entfernung

von der Vertikalachse. Eine Ausnahme von diesem normalen Verhalten bildete die Hg^{+}-Parabel, die bis zum neutralen Fleck reichte. Durch Anwendung eines starken elektrischen Feldes (ca. 10 000 Volt pro cm) ist es nun jetzt gelungen, den Kopf dieser Parabel vom neutralen Fleck zu trennen. Die Messung hat ergeben, daß die elektrische Ablenkung für diese sehr schnellen Teilchen 8 mal kleiner, die kinetische Energie 8 mal größer ist, als für die Köpfe der normalen Parabeln.

Um diesen erheblichen Betrag der kinetischen Energie zu erhalten, mußten diese Teilchen im Entladungsraum 8 Elektronen verloren haben und in solchem Zustande den Kathodenfall durchlaufen.

Außer der Hg^{+}-Parabel, die das elektrische Atomgewicht $\left(\frac{m}{e}\right)$ 200 hat, findet man auf demselben Radiogramm noch 6 schwächere Parabeln, deren elektrische Atomgewichte $\frac{200}{2}$, $\frac{200}{3}$, $\frac{200}{4}$, $\frac{200}{5}$, $\frac{200}{6}$ und $\frac{200}{7}$ sind. Mit wachsender Zahl der Ladungen werden diese Parabeln schwächer, wodurch sich auch das Fehlen der achten Parabel mit Atomgewicht $\frac{200}{8}$ erklärt.

Die Anfänge der Parabeln mit 1, 2 und 3 Ladungen liegen auf einer Geraden, die durch den neutralen Fleck hindurchgeht. Daraus folgt, daß die entsprechenden Teilchen alle die gleichen Geschwindigkeiten besitzen. Dadurch wird wahrscheinlich gemacht, daß im Entladungsraum vor der Kathode nur zwei Ionenarten vorhanden sind, die Hg-Atome, die 8 Elektronen verloren haben und solche, bei denen nur ein Elektron fehlt. Die ersten sind durch den Anprall schneller Atome, die anderen durch Kathodenstrahlen erzeugt.

Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht auch die Tatsache, daß die sämtlichen Parabeln eine sehr gleichmäßige Intensität haben. Sollten vor der Kathode mehr als diese zwei Ionenarten vorhanden sein, so müßten die Parabeln entsprechend auch mehrfache Maxima aufweisen.

Alle untersuchten Elemente erscheinen auch mit mehrfachen Ladungen. Eine Ausnahme bildet Wasserstoff, der niemals mit mehr als einer Ladung beobachtet ist. Helium ist mit einer und zwei Ladungen beobachtet worden. Die meisten Elemente besitzen anscheinend nicht mehr als zwei Ladungen. Nur im Stickstoff und Argon können auch Kanalstrahlatomionen mit drei Ladungen vorkommen.

K. Glimme und J. Koenigsberger[54]) untersuchen die Abhängig-

keit der Primärgeschwindigkeit der Kanalstrahlen von den Entladungsbedingungen, wobei die Entladungsspannung konstant gehalten wird.

Im Entladungsraum vor der Kathode ist eine verschiebbare Glasplatte angebracht. Durch Vorschieben dieser Platte konnte man das Kanalstrahlenbündel, das vor der Kathode mit den Kathodenstrahlen entgegengesetzt zusammenfällt, abschneiden. Dadurch sinkt das Entladungspotential und man muß den Druck erniedrigen, um den ursprünglichen Wert zu erhalten. Aber in beiden Fällen, mit vorgeschobener Platte und ohne, ist die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen gleich groß, wenn nur die Entladungsspannung denselben Wert hat.

Man kann die Entladungsspannung durch magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen erhöhen oder erniedrigen. Dadurch wird auch die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen entsprechend beeinflußt. Ändert man aber den Druck in der Weise, daß die Entladungsspannung den ursprünglichen Wert erreicht hat, so ist auch die Geschwindigkeit wieder dieselbe.

Auch die Form des Entladungsraumes ist ohne Einfluß. So gibt zum Beispiel eine Röhre von 3,4 cm Durchmesser und 34 cm Elektrodenabstand bei gleicher Entladungsspannung dieselbe Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, wie ein Kugelrohr von 17 cm Elektrodenabstand.

Man kann daraus schließen, daß die maximale Geschwindigkeit der Wasserstoffkanalstrahlen bei derselben Entladungsspannung stets denselben Wert hat, unabhängig von den Ursachen, die die Spannung bedingt haben.

In den neueren Arbeiten behandelt J. J. Thomson[55]) verschiedene Anwendungen der elektromagnetischen Kanalstrahlenanalyse auf chemische Probleme.

Die aus flüssiger Luft gewonnenen schwereren Bestandteile der Luft geben ein Radiogramm mit den Parabeln von folgenden elektrischen Atomgewichten: 128 (Xenon), 82 (Krypton), 40 (Argon) und 20 (Neon). Außer einfach geladenen Teilchen sind auch solche vorhanden, die mehrere Elementarladungen vor der Kathode getragen haben, was aus der Verlängerung der entsprechenden Parabelbögen gegen die vertikale Achse gefolgert wird. Die Anzahl der Elementarladungen ist desto größer, je größer das Atomgewicht ist. So hat Krypton 4 Ladungen, Argon 3 und Neon 2.

Auf dem anderen Radiogramm sind die Parabeln der leichteren Bestandteile der Luft zu sehen. Ihre elektrischen Atomgewichte sind: 4 (Helium), 20 und 10 (Neon, einfach und doppelt geladen), 40 (Argon),

22 und 11. Die Parabel $\frac{m}{e} = 22$ entspricht keinem bekannten Stoff. Sie ist schwächer als die des Neons, so daß die Menge dieses neuen Gases in der atmosphärischen Luft sehr gering ist. Sie entspricht ferner einem Atom und nicht einem Molekül, weil sie eine Verlängerung gegen die Vertikalachse hat und auf derselben Platte eine Parabel mit doppeltem elektrischen Atomgewicht vorhanden ist. Das kommt nur bei den Atomparabeln vor.

Diese neue Linie 22 erscheint auch, wenn die Entladungsröhre mit sehr reinem Neon gefüllt ist.

Als ein weiteres Beispiel ist ein Radiogramm des Gases reproduziert, welches in einem Gläschen, worin über 10 Jahre lang 30 mg Radiumbromid versiegelt aufbewahrt waren, sich gesammelt hat. Das Radiogramm zeigt Helium, Neon, Argon und noch ein Gas von dem elektrischen Atomgewicht 3.

Die Linie $\frac{m}{e} = 3$ erscheint besonders stark in den Gasresten, die durch das Bombardement verschiedener fester Stoffe mit Kathodenstrahlen herausgetrieben werden.

Außer dieser Linie, die einem unbekannten Gas X_3 entspricht, erscheinen noch, wenn auch viel schwächer, Helium- und Neon-Linien. Es entwickelt sich dabei auch viel CO_2 und Wasserstoff. Die Mengen von Helium und Neon sind so gering, daß sie spektroskopisch nicht mehr nachweisbar sind.

Das Gas X_3 kann nicht vom Kohlenstoffatom mit 4 Ladungen herrühren, da seine Linie manchmal stärker ist als die des einfach geladenen Kohlenstoffatoms. Je größer bekanntlich die Anzahl der Ladungen ist, desto schwächer sind die entsprechenden Parabeln auf dem Radiogramm.

Die wahrscheinlichste Annahme ist die, daß X_3 einer Verbindung des Wasserstoffs H_3 mit einer Elementarladung entspricht. Dafür sprechen die folgenden Resultate.

Enthält der den Kanalstrahlen ausgesetzte Stoff keinen Wasserstoff, so ist die Bildung von X_3 nach einiger Zeit erschöpft. Andererseits kann man die wasserstoffhaltigen Substanzen, wie z. B. KOH, monatelang mit Kathodenstrahlen bestrahlen und jeden Tag die neugebildeten Gase wegpumpen, ohne daß die Neubildung von X_3 dadurch vermindert wird.

Einige Eigenschaften von X_3 sind bemerkenswert.

Ein Gemisch von X_3 und Wasserstoff kann stark erhitzt werden.

ohne daß dabei X_3 sich zersetzt. Ist dabei auch Sauerstoff oder Kupferoxyd vorhanden, so verschwindet X_3 beim Erhitzen.

Ebenso wirkt die Bestrahlung mit Sonnen- oder Magnesiumlicht. Ohne Sauerstoff bleibt X_3 bestehen, mit Sauerstoff verschwindet es.

Ist im Gemisch außer X_3 und Wasserstoff noch Quecksilber oder Sauerstoff vorhanden, so verschwindet das X_3 beim Durchgang der elektrischen Entladungen.

Die Versuche über die Entwickelung des Heliums beim Bestrahlen mit Kathodenstrahlen haben bis jetzt zu keinen definitiven Resultaten geführt. Die entwickelte Heliummenge vermindert sich, im Gegensatz zu X_3, nach längerer Bestrahlung.

T. Retschinsky[56]) hat die Energieverhältnisse im Kanalstrahlbündel des Sauerstoffs bei denselben Versuchsbedingungen nach der energetischen und nach der photographischen Methode untersucht.

Es sind zunächst die Energiekurven im magnetischen Spektrum für verschiedene Entladungsspannungen, Stromstärken und Drucke im Beobachtungsraum aufgenommen. Die Kurven zeigen bei den vorliegenden Versuchsbedingungen drei Maxima auf der positiven und drei auf der negativen Seite.

Die mit gekreuzten Ablenkungen aufgenommenen Radiogramme gestatten diese Maxima zu identifizieren.

Es sind in unserem Kanalstrahlbündel außer neutralen Teilchen sechs Ionengattungen, drei mit positiver und drei mit negativer Ladung, vorhanden:

a) Einfach geladene Moleküle.

b) Einfach geladene Atome, deren Geschwindigkeit $\sqrt{2}$ mal größer ist als die der Moleküle (schnelle Atome).

c) Einfach geladene Atome, deren Geschwindigkeit der der Moleküle gleich ist (langsame Atome).

Positive und negative Teilchen haben entsprechend dieselben Geschwindigkeiten, aber verschiedene Energieverteilung auf die drei Gattungen.

Die magnetischen Ablenkungen dieser drei Energiemaxima stehen zueinander im Verhältnis $1:\sqrt{2}:\sqrt{4}$ und sind der Quadratwurzel aus der Entladungsspannung umgekehrt proportional.

Wird die Stromstärke in der Entladungsröhre durch Änderung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Influenzmaschine vergrößert, so wächst die Energie aller Maxima, ohne daß ihre Verteilung sich dabei wesentlich ändert.

Eine Zunahme des Druckes im Beobachtungsraum verringert die

Energie der einzelnen Maxima, und zwar werden dadurch die langsamen Atome mehr geschwächt als die schnellen. Die einzelnen Maxima werden dabei weniger ausgeprägt.

Die durch Energiemessung gelieferten Kurven (E_x-Kurven), ebenso wie die elektromagnetischen Parabeln auf den Radiogrammen geben kein deutliches Bild von der Zusammensetzung des Strahles, da die Dispersion im Gebiete der langsamen Teilchen viel größer ist als bei den schnelleren. Die langsamen Atome erscheinen daher auf den Radiogrammen entweder gar nicht oder nur schwach.

Berücksichtigt man diese Wirkung der Dispersion, indem man aus den E_x-Kurven die E_v-Kurven berechnet, so ergibt sich, daß die Energie der langsamen Atome nicht viel kleiner ist als die der schnellen. (Vgl. d. Ber. S. 70.)

Da die kinetische Energie eines schnellen Atoms zweimal größer ist als die Energie eines langsamen, so ist die Anzahl der letzteren beinahe doppelt so groß wie die der schnellen.

Aus den Energiekurven wurden mehrere Teilchenzahlkurven berechnet. Der steile Abfall dieser Kurven auf der Seite der kleineren Geschwindigkeiten zeigt, daß im Kanalstrahl nicht alle Geschwindigkeiten von 0 bis zur maximalen vertreten sind. Eine Ionenart besteht vielmehr aus den Teilchen, deren Geschwindigkeiten einen ziemlich engen Geschwindigkeitsbereich umfassen. Der Verlauf der ganzen Kurve macht es wahrscheinlich, daß der Kopf einer elektromagnetischen Parabel lediglich durch die Wirkung der Dispersion zustande kommt und daß die Teilchenzahlverteilung in einem Geschwindigkeitsbereich bestimmter Ionengattung auf beiden Seiten des Maximums in erster Annäherung symmetrisch ist.

Die Energiemessungen im Spektrum der Sauerstoffkanalstrahlen von W. Wien sind unter Berücksichtigung der Dispersion berechnet und neben den Kurven von T. Retschinsky aufgetragen. Es ergibt sich dabei, daß auch bei den Versuchen von W. Wien neben den schnellen auch die langsamen Atome vorhanden waren. Bei den meisten Kurven von W. Wien erscheinen die beiden Maxima wegen ungenügender Dispersion nicht getrennt, nur an einigen sind die Doppelmaxima angedeutet.

Die Versuche von T. Retschinsky sind mit der Influenzmaschine ausgeführt. Die Entladungsspannung variierte zwischen 8000 und 40 000 Volt. Der Druck im Beobachtungsraum war von der Größenordnung 0,0005 mm *Hg*. Die Kühlung wurde nicht angewandt.

Die Energiemessungen im Wasserstoffspektrum[57]) führen zu ähn-

lichen Resultaten, nur sind die drei Maxima nicht mehr getrennt und das Molekülmaximum tritt stärker als bei Sauerstoff hervor. Es wurde mit CO_2+·Aceton-Mischung gekühlt. Die magnetische Ablenkung des Molekülmaximums bleibt im Bereiche 13 bis 25000 Volt der Quadratwurzel aus der Entladungsspannung umgekehrt proportional. Der Druck war ca. 0,002 mm *Hg*.

Die Energie der negativen Wasserstoffstrahlen ist bei den vorliegenden Versuchsbedingungen nur ein geringer Bruchteil $\left(\text{ca.}\ \frac{1}{10}\right)$ der der positiven.

Nachdem in der ersten Arbeit die Anwesenheit von sechs verschiedenen Ionengattungen im Kanalstrahlenbündel des Sauerstoffs festgestellt ist, versucht T. Retschinsky[58]) in seiner zweiten Arbeit die Energieverteilung auf diese sechs Ionengattungen durch Änderung der Versuchsbedingungen zu beeinflussen.

Um den Druck im Beobachtungsraum erhöhen zu können, ohne durch die Umladungen dabei gestört zu werden, ist zwischen dem eigentlichen Beobachtungsraum, wo der Strahl nach dem Verlassen der Kapillare verläuft, und dem Raum, wo die ablenkenden Felder sich befinden (Ablenkungsraum), ein Kanal angebracht. Dadurch konnte man mit Benutzung zweier Gaedepumpen eine Druckdifferenz zwischen den beiden Räumen herstellen.

Die elektromagnetischen Parabeln werden nach der photographischen Methode aufgenommen. Es hat sich dabei folgendes ergeben.

Auf den Radiogrammen bekommt man bei genügenden Expositionen sechs abgelenkte Flecke von verschiedener Intensität.

Wird durch Kühlung für Beseitigung des *Hg*-Dampfes nicht gesorgt, so ist die Gesamtenergie der positiven und negativen Teilchen von derselben Größenordnung. Die Energieverteilung ist dagegen nicht die gleiche. Bei den positiven Teilchen überwiegen Moleküle, bei den negativen langsame Atome. Schnelle Atome sind für beide am schwächsten.

Erhöht man den Druck im Beobachtungsraum, so werden die Moleküle sehr geschwächt, die langsamen Atome etwas verstärkt. Das kann so gedeutet werden: Ein geladenes Molekül zerfällt durch den Stoß auf ruhende Moleküle im Beobachtungsraum in ein neutrales und ein geladenes Atom, ohne seine Geschwindigkeit und Richtung dabei zu ändern. Da bei Erhöhung des Druckes im Beobachtungsraum die Anzahl der langsamen Atome stärker abnimmt als die der schnellen,

so ist der Zuwachs der langsamen Atome nicht so groß, wie man es aus der Abnahme der Moleküle erwarten konnte[58a]).

Zusatz von Wasserstoff in der Entladungsröhre ohne Druckerhöhung im Beobachtungsraum vermindert stark die Anzahl der langsamen Sauerstoffatome. Auch die Moleküle werden geschwächt. Ist Wasserstoff im Überschuß, so bleiben nur die schnellen Sauerstoffatome im Kanalstrahl und es erscheinen außerdem noch die Quecksilberionen. Die negativen Sauerstoffatome sind jetzt viel stärker als die positiven.

Man kann den Vorgang folgendermaßen deuten. Im Kanalstrahlbündel vor der Kathode fliegen außer $O+$-Ionen noch $H+$-, H_2+- und O_2+-Ionen. Die H_2+-Ionen haben bekanntlich eine $\sqrt{16}$ mal, die $H+$-Ionen sogar $\sqrt{32}$ mal größere Geschwindigkeit als die O_2+-Ionen. Die letzteren werden durch den Stoß der schnelleren Teilchen schon vor der Kathode zersplittert und bilden, durch den Kathodenfall beschleunigt, hinter der Kathode schnelle Atome.

Im Sauerstoff erscheint die $Hg+$-Parabel nicht, weil Hg-Dampf oxydiert wird. Durch Einlassen von Wasserstoff wird Quecksilberoxyd reduziert und Hg-Dampf frei gemacht. Durch das Kühlen mit CO_2+-Aceton-Gemisch kann man nicht das Freiwerden von Hg-Dampf verhindern, wenn die Entladungsröhre vorher längere Zeit mit Sauerstoff betrieben wurde. Es erscheint auch mit Kühlung nur die $Hg+$-Parabel und um $H+$- und H_2+-Parabeln zu bekommen, muß man die Röhre mit Säuren spülen und die Kathode abschmirgeln.

Beseitigt man den Hg-Dampf im Beobachtungsraum durch Eintauchen der Ansatzröhren vor dem Pumpen in CO_2-Aceton-Mischung, so vermindert sich die Energie der negativen Teilchen sehr stark, ohne daß die relative Energieverteilung auf verschiedene Ionengattungen sich dabei ändert. Auch die Energieverteilung der positiven Teilchen auf die drei Ionengattungen bleibt dabei unverändert. Es ändert sich aber die Energieverteilung innerhalb jeder Ionengattung in der Weise, daß alle Flecke länger werden, weil zu den vorhandenen schnelleren noch die langsameren Teilchen von derselben Ionengattung hinzukommen.

Man kann aber zeigen, daß auch durch Erhöhung des Sauerstoffdruckes im Beobachtungsraum alle drei Flecke homogener werden, weil die langsameren Teilchen auch innerhalb jeder Ionenart stärker absorbiert werden.

Auf das Verhältnis der positiven zu den negativen Teilchen bleibt die Erhöhung des Sauerstoffdruckes ohne Einfluß. Hier äußert sich die spezifische Wirkung des Hg-Dampfes.

In seiner dritten Arbeit untersucht T. Retschinsky[59]) mit der

photographischen Methode die Intensitätsverteilung im elektro-magnetischen Spektrum der Wasserstoff- und Stickstoffkanalstrahlen (vgl. Tafel I)[59a]. Die Spektra sind denen der Sauerstoffstrahlen sehr ähnlich. Die meisten Teilchen sind die positiven Atome, die durch Zerfall der Moleküle im Beobachtungsraum entstanden sind. Außerdem sind noch die positiven Moleküle von derselben Geschwindigkeit und die positiven Atome von $\sqrt{2}$ mal größerer Geschwindigkeit vorhanden. Die elektrischen Ablenkungen für die schnellsten $O+$, O_2+; $N+$, N_2+ und $H+$, H_2+ Teilchen sind bei gleicher Entladungsspannung gleich groß. Die maximalen Geschwindigkeiten entsprechen etwa dem 0,73. Teil des ganzen Kathodenfalls.

Für alle drei Gase bestehen danach die positiven Teilchen aus drei Ionenarten: Molekülen, schnellen Atomen und langsamen Atomen. Auch innerhalb einer Ionenart ist die Teilchenzahlverteilung auf die kinetischen Energien der Teilchen für die drei untersuchten Gase sehr ähnlich, was aus dem gleichen Intensitätsabfall in den entsprechenden Parabelbögen folgt. Für Hg-Dampf in einer Wasserstoffatmosphäre bekommt man bei den vorliegenden Versuchsbedingungen nur eine Ionenart. (Vgl. Tafel I, Fig. 5.) Auch dieser Parabelbogen hat ungefähr denselben Intensitätsabfall wie die anderen. Man kann daraus schließen, daß bei den verschiedenen Gasfüllungen prozentual immer dieselbe Anzahl der Teilchen jeden bestimmten Bruchteil der ganzen Potentialdifferenz durchläuft.

Die große Analogie in der Intensitätsverteilung der drei so verschiedenen Gase, wie der stark elektronegative Sauerstoff, der elektropositive Wasserstoff und der Stickstoff ist sehr bemerkenswert.

Die Intensität der negativen Teilchen ist beim Sauerstoff am stärksten. Die Wasserstoffspektra haben nur schwache Andeutungen der negativen Teilchen gezeigt[59b]. Im Stickstoff und Quecksilber sind die negativen Teilchen nicht beobachtet.

IV. Kinetische Theorie der Kanalstrahlen.

J. J. Thomson[60]) läßt die durch gekreuzte Ablenkungen zerlegten Kanalstrahlen auf die photographische Platte einwirken. Die Teilchen, welche von den Umladungen in den ablenkenden Feldern herrühren, zeichnen auf der Platte scharfe schmale Linien, die einer einheitlichen Geschwindigkeit entsprechen.

Diese „sekundären“ Linien werden den Teilchen zugeschrieben, die beim Zusammentreffen mit Elektronen in den ablenkenden Feldern ihre Ladungen erhalten oder verloren haben. Der Zusammenstoß mit

Molekülen kommt dabei nicht in Betracht, da in diesem Falle die Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit des fliegenden Teilchens sich ändern müßten und die sekundären Linien unscharf und verwaschen sein würden.

Um die Umladungsvorgänge der Kanalstrahlen quantitativ verfolgen zu können, stellt W. Wien[61]) folgende Theorie auf.

Die Abgabe und Aufnahme der Ladung wird durch die Zusammenstöße der den Gasraum durchfliegenden Atome mit den ruhenden Molekülen veranlaßt.

Bezeichnen wir mit α_2 die Anzahl der Stöße eines neutralen bewegten Atoms auf einem Zentimeter seines Weges, mit $L_2 = \frac{1}{\alpha_2}$ seine mittlere Weglänge und mit $q n_2$ die Anzahl der neutralen Atome, die durch einen Querschnitt q des Strahlenbündels pro Sekunde fliegen, so kann man annehmen, daß die Abnahme der neutralen Atome der zurückgelegten kleinen Strecke dx und der Anzahl der fliegenden Atome proportional ist.

$$\frac{dn_2}{dx} dx = - \alpha_2 n_2 dx.$$

Dabei ist noch vorausgesetzt, daß durch äußere Kräfte sämtliche positive Ionen gleich nach ihrer Entstehung herausgenommen werden. Ist das nicht der Fall und fliegen in dem Strahlenbündel auch $q n_1$ positive Atome, so entstehen aus diesen durch Zusammenstöße, deren Zahl entsprechend mit $\alpha_1 \left(L_1 = \frac{1}{\alpha_1}\right)$ bezeichnet wird, $\alpha_1 n_1 dx$ neutrale Teilchen.

$$\frac{dn_2}{dx} = \alpha_1 n_1 - \alpha_2 n_2. \qquad \text{(I)}$$

Dieselbe Überlegung gilt auch für positive Teilchen, so daß wir haben

$$\frac{dn_1}{dx} = \alpha_2 n_2 - \alpha_1 n x_1. \qquad \text{(II)}$$

Im Gleichgewichtszustand ist

$$\frac{dn_1}{dx} = \frac{dn_2}{dx} = 0 \qquad \alpha_1 n_1 = \alpha_2 n_2.$$

Um die mittleren Weglängen L_1 und L_2 experimentell zu bestimmen, wendet W. Wien folgende Versuchsanordnung an.

Die Kanalstrahlen gehen durch ein Diaphragma und passieren dann zehn unmittelbar hintereinanderliegende Kondensatoren. Jeder Kondensator ist 1 cm lang und vom nächsten durch 1 mm Zwischenraum getrennt.

Nehmen wir, als Ausgangspunkt, einen solchen Zustand an, wo alle positiven Teilchen durch Einschalten des Kondensators $N1$ an der Stelle $x = 0$ aus dem Strahl herausgenommen sind ($n_1 = 0$).

Da im Laufe der Zeit der gestörte Gleichgewichtszustand sich wieder herstellt, so müssen die Größen n_1 und n_2 für $x = \infty$ die konstanten Werte n_1^0 und n_2^0 annehmen.

Da die Absorption vernachlässigt wird, so ist

für jeden Querschnitt x $\quad n_1 + n_2 = n_1^0 + n_2^0$

für $x = 0$ $\quad n_1 = 0; n_2 = n_1^0 + n_2^0$

für $x = \infty$ $\quad n_1 = n_1^0$; $n_2 = n_2^0$ und $\alpha_1 n_1^0 = \alpha_2 n_2^0$.

Die Integration der Gleichungen (I) und (II) führt zu folgenden Ausdrücken:

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= n_1^0 (1 - e^{-(\alpha_1 + \alpha_2) x}) \\ n_2 &= n_1^0 e^{-(\alpha_1 + \alpha_2) x} + n_2^0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III)}$$

Der Gang einer Messung ist folgender.

An den Kondensator $N1$ wird eine Spannung gelegt und die Energie des Strahles mit Thermosäule gemessen. Der Galvanometerausschlag ist

$$B_1 = \varepsilon (n_1^0 + n_2^0).$$

Ohne äußere Einwirkung kommen noch $(n_1^0 + n_2^0) \dfrac{\alpha_2}{\alpha_1}$ Teilchen hinzu und der Ausschlag ist

$$A_1 = \varepsilon \left(n_1^0 + n_2^0 + (n_1^0 + n_2) \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)$$

Die prozentuelle Schwächung des Strahles ist

$$a_1 = \frac{A_1 - B_1}{A_1} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} = \frac{n_1^0}{n_1^0 + n_2^0} \qquad \text{(IV)}.$$

Sind an der Stelle $x = 0$ bereits alle dort vorhandenen positiven Teilchen herausgenommen und beseitigen wir diese auch noch an der Stelle $x = x_1$, so bleiben übrig, nach der Gleichung (III)

$$B_2 = \varepsilon (n_1^0 e^{-(\alpha_1 + \alpha_2) x} + n_2^0).$$

Stören wir das Bündel bei $x = x$ nicht, nur an der Stelle $x = 0$, so messen wir

$$A_2 = \varepsilon (n_1^0 + n_2^0).$$

Die prozentuelle Schwächung ist

$$a_2 = \frac{A_2 - B_2}{A_2} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} (1 - e^{-(\alpha_1 + \alpha_2) x}. \qquad \text{(V)}.$$

Aus IV und V berechnet sich

$$\alpha_1 + \alpha_2 = \frac{1}{x} log \left(\frac{a_1}{a_1 - a_2} \right) = \frac{1}{L}$$

und aus IV und $\alpha_1 n_1{}^0 = \alpha_2 n_2{}^0$ ist auch α_1 und α_2 für sich bestimmt. In dieser Weise lassen sich aus den Energiemessungen mit Thermosäule die mittleren Weglängen L_1 und L_2 bestimmen.

Die Messungen für Wasserstoff haben die folgenden Resultate ergeben.

Das Verhältnis der positiven Atome zu den ungeladenen im Gleichgewichtszustand $\frac{n_1{}^0}{n_2{}^0}$ nimmt mit zunehmendem Druck zu. So ist es 0,18 bei ca. $5{,}10^{-3}$ mm *Hg* und 0,38 bei ca. $4{,}10^{-2}$ mm.

Die diesen Drucken entsprechenden Werte von $L = \frac{I}{\alpha_1 + \alpha_2}$ sind im Mittel ca. 9 cm und 2 cm, die mittlere Weglänge wird also bei der Druckerhöhung kleiner. Rechnet man aber die mittlere Weglänge (L_1) der positiven Teilchen auf den Druck von 760 mm *Hg* um, so bekommt man $L_{1n} = 6{,}15 \cdot 10^{-5}$ cm für kleineren und $L_{1n} = 13{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm für größeren Druck. Daraus folgt, daß sich die Werte von L_1 von derselben Größenordnung wie in der kinetischen Gastheorie ergeben, und daß bei höherem Druck der Wert L_1 nicht so rasch abnimmt als es der Druckzunahme entspricht.

Bei höheren Drucken ($3{,}10^{-2}$ mm *Hg*) regeneriert sich der Strahl vollständig schon auf der Strecke von 10 cm.

Das Verhältnis der positiven zu den ungeladenen Teilchen bleibt unverändert, wenn durch ein glühendes Platindrahtnetz oder durch eine besondere Entladung das umgebende Gas stark ionisiert wird.

Die Beobachtungen sind außer an Wasserstoff noch an Sauerstoff und Stickstoff gemacht. Bei Sauerstoff sind die Werte L entsprechend dem niedrigeren Gasdruck wesentlich größer, die von L_n aber kleiner, als bei Wasserstoff. Bei Stickstoff ist L_n größer als bei Sauerstoff.

Den Ansatz, der von W. Wien für Umladungen der Kanalstrahlen angegeben ist (Gleichungen I u. II), benutzen auch J. Koenigsberger und J. Kutschewski[62]), um aus ihren Versuchen mit gekreuzten Magnetfeldern die mittleren Weglängen der Teilchen zu berechnen.

Zwei Strahlenbündel, abgelenktes und unablenkbares, verlassen das erste Feld. Verfolgen wir zuerst das abgelenkte Bündel.

An der Stelle $x = 0$, wo unser Bündel das erste Feld verläßt, sind nur positive Teilchen vorhanden ($n_2 = 0$).

Die Bedingungen sind:

für jeden Querschnitt x $\quad n_1 + n_2 = n_1{}^0 + n_2{}^0$

für $x = 0$ $\quad n_1 = n_1{}^0 + n_2{}^0; \; n_2 = 0$

für $x = \infty$ $\quad n_1 = n_1{}^0; \; n_2 = n_2{}^0; \; \alpha_1 n_1{}^0 = \alpha_2 n_2{}^0.$

Dann sind die Lösungen der Gleichungen I und II

$$n_1 = \frac{(n_1{}^0 + n_2{}^0)\,\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}\left(1 + \frac{\alpha_1}{\alpha_2} e^{-(\alpha_1 + \alpha_2)\,x}\right)$$

$$n_2 = \frac{(n_1{}^0 + n_2{}^0)\,\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2}\left(1 - e^{-(\alpha_1 + \alpha_2)\,x}\right).$$

Wird an der Stelle x (bei vorliegenden Versuchen $x = 14$ cm) das zweite Feld senkrecht zum ersten eingeschaltet, so erhält man auf photographischem Papier zwei Schwärzungen: Das abgelenkte Bündel n_1 und das unablenkbare n_2. Da die Schwärzungen der Zahl der Teilchen proportional sind, so geben die Schwärzungsmessungen das Verhältnis $\frac{n_1}{n_2}$.

Um α_1 und α_2 für sich zu bestimmen, muß man noch eine Gleichung haben.

Ist das Verhältnis $\frac{n_1{}^0}{n_2{}^0}$ der abgelenkten zu den unablenkbaren Teilchen im Gleichgewichtszustand bekannt, so kann es dazu dienen.

Man kann aber in analoger Weise für das zweite Bündel, das das erste magnetische Feld in neutralem Zustand verläßt, das Verhältnis der Schwärzungen der im zweiten Felde abgelenkten zu den unabgelenkten Teilchen bestimmen und für die Berechnung von α_1 und α_2 benutzen.

Nach dieser Methode sind zahlreiche Bestimmungen von $\frac{n_1}{n_2}$ und $\frac{n_1{}^0}{n_2{}^0}$ für Wasserstoff bei verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt worden. Das Verhältnis der positiven zu den neutralen Teilchen im Endzustand $\frac{n_1{}^0}{n_2{}^0}$ ist vom Druck unabhängig und steigt mit der Geschwindigkeit. Es hat den Wert 0,45 bei $v = 1{,}8 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ und 0,8 bei $v = 2{,}6 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$.

Die Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{n_1}{n_2}$ vom Druck wird in zahlreichen Kurven wiedergegeben. Bei höheren Drucken nähern sich diese Kurven einer Geraden durch den Punkt $\frac{n_1{}^0}{n_2{}^0}$. Aber auch bei den höchsten von den Verfassern angewandten Drucken bleibt $\frac{n_1}{n_2}$ größer als eins. Bei kleineren Drucken steigt die Kurve rapid in die Höhe.

Das Verhältnis $\frac{n_1}{n_2}$ wächst bei konstantem Druck mit der Geschwindigkeit der Strahlen.

Die mittlere Weglänge des positiven Wasserstoffteilchens (L_1) erreicht bei den Drucken von ca. 10^{-4} mm Hg und bei den schnelleren Strahlen $\left(2,5 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right)$ den Wert 200 cm und sinkt bis zu 30 cm bei $6 \cdot 10^{-3}$ mm. Für kleinere Geschwindigkeiten ist L_1 kleiner aber bei vorliegenden Versuchsbedingungen nicht unter 10 cm.

Für die neutralen Teilchen ist die Weglänge (L_2) größer als für die positiven (L_1).

Es sind auch die positiven Weglängen für H_2+, $He+$ und $O+$-Teilchen angenähert gemessen worden. Sie ergeben sich bei gleicher kinetischer Energie und gleichem Druck ungefähr umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Masse des Teilchens.

J. Koenigsberger und J. Kutschewski untersuchen außer Umladungen auch andere Veränderungen des Kanalstrahles beim Durchgang durch Gase (vgl. dies. Ber. S. 87).

Sie finden eine ziemlich starke Verminderung der Zahl der Teilchen und eine kaum wahrnehmbare Verbreiterung des Strahles. Auch die Geschwindigkeitsabnahme der Teilchen ist nicht nachweisbar. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daß im Kanalstrahl zwei verschiedene Vorgänge vor sich gehen. Die Umladungen erfolgen durch Elektronen, die Streuung oder Absorption durch Zusammenstöße mit Ionen oder Molekülen.

Nach einer anderen Deutung der Umladungen erfolgen diese durch die streifenden, nur die äußeren elektrostatischen Wirkungssphären berührenden Stöße mit Ionen oder Atomen. Die „geraden" Stöße bewirken die Absorption.

J. J. Thomson[63]) unterscheidet zwei Arten von „sekundären" Linien auf den Radiogrammen. Die erste Art rührt von den neutralen Teilchen her, welche in den ablenkenden Feldern ihre Ladung erhalten haben. Diese Teilchen waren vor der Kathode positiv geladen und sind dann durch Aufnahme eines Elektrons neutral geworden. Ihre Geschwindigkeit muß eine obere Grenze haben, da sehr schnelle Teilchen beim Zusammentreffen mit dem Elektron nicht imstande sind, es zu fangen und zu behalten. Andererseits hat ihre Geschwindigkeit auch eine untere Grenze, da bei zu kleinen relativen Geschwindigkeiten das Elektron nicht imstande ist das Teilchen zu ionisieren.

Die sekundären Linien dieser Art für Wasserstoffatome entsprechen

einer einheitlichen Geschwindigkeit, die beiden Grenzen liegen sehr nahe zusammen. Diese Geschwindigkeit ist von der Entladungsspannung unabhängig und hat den Wert $2 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$. Um diese Geschwindigkeit zu erhalten, muß ein Elektron die Spannungsdifferenz von 11 Volt durchlaufen. Das ist also seine Ionisierungsspannung. Um dieselbe Geschwindigkeit zu erhalten, muß ein Wasserstoffatom 20000 Volt und ein Sauerstoffatom 320000 Volt durchlaufen. Die letzte Spannung ist für Entladungsröhren nicht anwendbar. Diese Zahlen zeigen, warum die sekundären Linien dieser Art nur für die leichtesten Teilchen, Wasserstoff und Helium, beobachtet sind.

Die sekundären Linien zweiter Art rühren von den Teilchen her, die in den ablenkenden Feldern ihre Ladung durch Aufnahme eines Elektrons verloren haben. Die Geschwindigkeit dieser Teilchen hat nur die obere Grenze. Die Linien zweiter Art sind auf den Radiogrammen oft auf der Seite der kleineren Geschwindigkeiten diffus, auf der anderen scharf begrenzt.

Die Zusammenstöße der Kanalstrahlteilchen können nicht mit den Teilchen, von vergleichbarer Masse erfolgen, da sonst die sekundären Linien unscharf und verwaschen sein müßten.

Es ist bemerkenswert, daß bei Quecksilber auch die sekundären Linien zweiter Art ziemlich scharf erscheinen.

Bei der Berechnung der freien Weglänge der Umladung hat W. Wien die Absorption (Zerstreuung) nicht berücksichtigt und dementsprechend die Zahl der Teilchen längs des Strahles konstant angenommen:

$$n_1 + n_2 = n_1{}^0 + n_2{}^0.$$

K. Glimme und J. Koenigsberger[64]) messen die Abnahme der Teilchenzahl nach der energetischen Methode von W. Wien und berechnen für verschiedene Geschwindigkeiten die Absorptionskonstante a.

$$n_1 + n_2 = (n_1{}^0 + n_2{}^0)\, e^{-apx}$$

wo p den Druck im Beobachtungsraum bedeutet.

Die Absorptionskonstante nimmt zu, wenn die Geschwindigkeit des Teilchens abnimmt.

Berechnet man den theoretischen Wert der Absorptionskonstante nach der Formel

$$ap = \frac{1}{l'} = N\pi s'^2,$$

wo l' die Weglänge der Absorption, s' die gaskinetische Radiensumme stoßender Teilchen und N die Zahl der Gasmoleküle bedeutet, so

bekommt man einen viel größeren Wert für a, als den aus den obigen Messungen berechneten.

In der Tabelle sind die Werte von a der Wasserstoffatomstrahlen für verschiedene Geschwindigkeiten zusammengestellt (für $p = 1$ mm Hg).

Tabelle

v	a
$2{,}11 \cdot 0^8$	3,4
1,8	6,3
1,52	8,9
0	25 (theoret.)

Aus dieser Tabelle kann man schließen, daß Kanalstrahlen beim Zusammentreffen Atome durchdringen (durchqueren) können und die zerstreuende Radiensumme s' desto kleiner ist, je größer die Geschwindigkeit ist.

In derselben Arbeit machen K. Glimme und J. Koenigsberger darauf aufmerksam, daß die oben wiedergegebenen Betrachtungen von J. J. Thomson, aus welchen die Unmöglichkeit der Dissoziation der Sauerstoffkanalstrahlen gefolgert wird, mit der Erfahrung im Widerspruch stehen. In der Tat haben schon früher J. Koenigsberger und J. Kutschewski die Dissoziation für Sauerstoff- und Kohlenstoffkanalstrahlen nachgewiesen. Jetzt werden diese Resultate mit größerer Dispersion bestätigt.

Zuletzt wird die Ansicht ausgesprochen, daß Umladungen eher auf Vorgänge bei der Atomdurchquerung als auf Zusammenstöße mit ruhenden freien Elektronen zurückzuführen sind.

Da die bisherige kinetische Theorie der Kanalstrahlen es vermeidet, auf den Mechanismus der Vorgänge in eindeutiger Weise einzugehen, so stellt P. Lenard[65]) die Gleichungen auf, in welchen die an den Flammen gewonnenen Resultate auf die Kanalstrahlen angewandt werden.

In den Flammen sind es hohe ungeordnete Molekulargeschwindigkeiten, die durch die Nähewirkung bei den Zusammenstößen mit den Gasmolekülen Elektronen befreien. Bei den Kanalstrahlen sind es die großen geordneten Geschwindigkeiten der fliegenden Teilchen, die diese Rolle spielen.

Die freigemachten Elektronen neutralisieren beim Zusammentreffen die positiven Kanalstrahlteilchen. Es sei r Rekombinationskoeffizient und n Konzentration freier Elektronen, rn effektive Elektronenkonzentration.

Beim Zusammentreffen eines neutralen Kanalstrahlteilchens mit den anderen Molekülen muß man zwei Fälle auseinanderhalten. Durchquerungen, wie bei den α-Strahlen und Reflexionen, wie bei den gewöhnlichen Gasmolekülen. Tritt der letztere Fall ein, so scheidet das betreffende Kanalstrahlteilchen wegen Zerstreuung bei der Reflexion aus dem Strahle aus. Tritt der erste Fall ein, so erfolgt die Wiederaufladung ohne nennenswerte Änderung der Bahngeschwindigkeit in Richtung und Größe, genau wie bei den schnellen Kathodenstrahlen, die ebenfalls die Moleküle durchqueren.

Wegen der geringeren Geschwindigkeit der Kanalstrahlteilchen erfolgen die Durchquerungen weit seltener, als bei den schnelleren α-Strahlen. Sie kommen zustande bei streifendem Zusammentreffen, wenn die beiden Teilchenzentren außerhalb eines gewissen Minimalabstandes s' bleiben. Innerhalb dieses Abstandes tritt Reflexion ein. Der Abstand s' ist kleiner, als die Radiensumme s der Moleküle bei kalten Gasen. Bei heißen Gasen kommt bekanntlich auch eine kleinere Radiensumme in Betracht, wie die Beobachtungen der inneren Reibung zeigen. Mit der steigenden Geschwindigkeit sinkt der für Reflexion in Betracht kommende Molekülquerschnitt. Bei sehr großen Geschwindigkeiten der α-Strahlen sinkt der reflektierende Molekülquerschnitt zu Null herab. Die Kanalstrahlen stehen wegen seiner mittleren Geschwindigkeit zwischen α-Strahlen und heißen Gasen. Auch bei heißen Gasen führen bekanntlich die streifenden Durchquerungen zur Elektronenbefreiung, wodurch sie elektrisch leitend werden. Ist die Radiensumme unter s', findet Absorption (Streuung), über s der unbeeinflußte Durchgang statt. Zwischen s und s' erfolgt die Wiederaufladung.

Die Größe

$$\sigma = \frac{s - s'}{\varrho}$$

wird Durchquerungskoeffizient genannt, wo ϱ der Radius des Kanalstrahlteilchens ist.

Es werden drei verschiedene mittlere freie Weglängen definiert

$$l = \frac{1}{N \pi s^2} \quad \text{Weglänge des direkten Durchganges}$$

$$l' = \frac{1}{N \pi s'^2} \quad \text{„ der Zerstreuung}$$

$$l_q = \frac{1}{r n \pi \varrho^2} \quad \text{„ der Quantenaufnahme.}$$

N bedeutet die Zahl der Gasmoleküle pro cm^3 im Beobachtungsraum.

Die aufgestellten Formeln entsprechen der Versuchsanordnung von J. Koenigsberger und J. Kutschewski

für $x = 0$: $n_1 = n_1^0 + n_2^0$; $n_2 = 0$.

Da die Absorption berücksichtigt ist, so nimmt die ursprüngliche Anzahl der Teilchen $n_1^0 + n_2^0$ mit wachsendem x ab

$$n_1 + n_2 = (n_1^0 + n_2^0)\, e^{-\frac{x}{l'}}. \qquad \text{(VI)}$$

Es gehen bis x durch:

ohne ein Quant aufgenommen zu haben — $(n_1^0 + n_2^0)\, e^{-\frac{x}{lq}}$

ohne ein Quant und ohne Zerstreuung — $(n_1^0 + n_2^0)\, e^{-\frac{x}{l'}} \cdot e^{-\frac{x}{lq}}$

ohne Zerstreuung, aber mit Durchquerung — $(n_1^0 + n_2^0)\left[e^{-\frac{x}{l'}} - e^{-\frac{x}{l}}\right]$

mit Durchquerung und mit Quant

$$(n_1^0 + n_2^0)\left[e^{-\frac{x}{l'}} - e^{-\frac{x}{l}}\right]\left[1 - e^{-\frac{x}{lq}}\right].$$

Von den letzten Teilchen wird nur ein Bruchteil ε bis x positiv ankommen, nämlich diejenigen, welche die letzte positiv aufladende Durchquerung später gemacht haben, als ihre letzte Neutralisation.

Wegen der Berechnung des Ausdrucks ε, die sich etwas komplizierter gestaltet, sei auf das Original verwiesen.

Die Gesamtzahl der positiv ankommenden Teilchen:

$$n_1 = (n_1^0 + n_2^0)\, e^{-\frac{x}{l'}} \cdot e^{-\frac{x}{lq}} + \varepsilon\,(n_1^0 + n_2^0)\left[e^{-\frac{x}{l'}} - e^{-\frac{x}{l}}\right]\left[1 - e^{-\frac{x}{lq}}\right] \qquad \text{(VII)}$$

Aus VI und VII läßt sich auch n_2 berechnen.

Man kann l' aus den Absorptionsmessungen und $\frac{n_1}{n_2}$ aus den Umladungsmessungen berechnen. Es bleibt nur eine Unbekannte lq oder $r\,n$

Die Rechnung zeigt, daß die effektive Elektronenkonzentration $r\,n$ von derselben Größenordnung ist, wie die Molekülzahl N. Aus den Beobachtungen an Metallflammen läßt sich die Größe r schätzungsweise für die Kanalstrahlen bestimmen. Sie ist von der Größenordnung 100.

Wenn auch die Elektronenkonzentration n geringer ist, als die Molekülkonzentration N, ist sie aber doch so hoch, wie es sonst kaum vorkommt. Damit erklärt sich die von W. Wien beobachtete Tatsache, daß künstlich hinzugefügte freie Elektronen auf das Verhältnis der positiven zu den ungeladenen Teilchen ohne Einfluß sind.

In seinem Buche „Rays of positive electricity . . .“ berührt J. J.

Thomson[66]) die Frage, ob Elektronen, welche die Umladungen der Kanalstrahlen bedingen, frei oder mit Molekülen des umgebenden Gases gebunden sind.

Mehrere Tatsachen sprechen gegen die erste Annahme.

Im Falle, daß es die freien Elektronen sind, welche positive Teilchen neutralisieren, muß ein starkes elektrisches Feld die sekundären Linien schwächen. Das ist aber niemals beobachtet worden.

Nach den Versuchen von W. Wien ist ferner die mittlere Weglänge der Umladung von derselben Größenordnung, wie die mittlere freie Weglänge des Gases im Beobachtungsraum und von der Konzentration der freien Elektronen unabhängig.

Aus den Versuchen von J. Koenigsberger und J. Kutschewski kann man schließen, daß die Kanalstrahlenteilchen, ähnlich wie die α-Strahlen, die Gasmoleküle ohne Geschwindigkeitsverminderung durchqueren können.

Nach dieser Auffassung der Umladungen kann ein positives Teilchen nicht neutralisiert werden, ehe es eine Grenzgeschwindigkeit erreicht hat. Um ein Elektron vom Molekül „abpflücken“ zu können, ist ein bestimmter Energiebetrag notwendig. Diese Energie muß dem Elektron mitgeteilt werden. Sie hängt von der Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens ab. In dieser Weise ist auch für die sekundären Linien zweiter Art die untere Geschwindigkeitsgrenze erklärt.

Die Versuche von T. Retschinsky[67]) haben gezeigt, daß im Kanalstrahl außer Dissoziation, Neutralisation und Absorption noch ein vierter Vorgang vor sich geht, nämlich, Zerfall der Moleküle. Aus den Molekülen entstehen geladene Atome, ohne daß dabei die Geschwindigkeit der Größe und der Richtung nach sich ändert. Die meisten Teilchen in einem Kanalstrahlbündel sind in dieser Weise entstanden, wenn der Druck nicht zu niedrig ist. Die Anzahl der Atome, die als solche den Kathodenfall durchlaufen haben, ist geringer als die der zerfallenen Moleküle. Da der Zerfall durch Erhöhung des Druckes im Beobachtungsraum begünstigt wird, so kann man ihn den Zusammenstößen mit ruhenden Teilchen zuschreiben. Es kommen aber außerdem auch solche Zusammenstöße in Betracht, die zwischen fliegenden Atomen und fliegenden Molekülen stattfinden, da die letzteren im Kanalstrahl eine $\sqrt{2}$ mal kleinere Geschwindigkeit haben.

Bei höheren Drucken im Beobachtungsraum (ca. 0,006 mm) überwiegen Atomstrahlen, bei tieferen (0,0006 mm) Molekülstrahlen.

W. Wien[68]) untersucht die Absorption der Kanalstrahlen mit der energetischen Methode. Die Fläche des Thermoelementes ist so groß

gewählt, daß das ganze Strahlenbündel, auch nach seiner Verbreiterung durch Zerstreuung aufgefangen wird. Durch Anbringen eines zweiten Thermoelementes und Anwendung einer Nullmethode ist erreicht, daß die Schwankungen der Intensität der Kanalstrahlen nicht störend wirken.

Die Absorptionskonstante a wird für Stickstoff und Sauerstoff gemessen. Sie ist vom Druck abhängig. So ergibt sich zum Beispiel bei Sauerstoffstrahlen für $p = 0{,}02$ mm $a = 2{,}5$; für $p = 0{,}0015$ mm $a = 10$ (für $p = 1$ mm und $x = 1$ cm nach der Formel S. 108 dies. Ber. berechnet). Die freie Weglänge der Absorption $\left(\frac{1}{a}\right)$ nimmt bei der Druckerhöhung nicht so stark ab, als der Druckzunahme entspricht. Ein analoges Verhalten der Weglänge der Umladung, die von Zusammenstößen anderer Art bewirkt wird, ist von W. Wien schon früher (d. Ber. S. 105) festgestellt worden.

Die wahrscheinlichste Erklärung dafür ist die Annahme, daß die Zusammensetzung der Kanalstrahlen vom Druck abhängig ist. Wenn die Atomstrahlen weniger absorbierbar sind als die Molekülstrahlen und letztere bei niedrigem Druck stärker vertreten sind, so erklärt sich dadurch die beobachtete Druckabhängigkeit der Absorptionskonstante.

Vergleicht man die freie Weglänge der Absorption mit der Weglänge der Umladung bei denselben Verhältnissen, so ergibt sich, daß die erste 50 mal größer ist. Die Weglänge der Umladung ist nach früheren Versuchen von W. Wien von derselben Größenordnung, wie die der kinetischen Gastheorie.

V. Durchgang von Kanalstrahlen durch feste Körper.

J. Koenigsberger und K. Kilchling[69]) haben beobachtet, daß die Kanalstrahlen durch eine Lackschicht von einigen μ Dicke noch eine photographische Wirkung hervorbringen. Dagegen haben sie durch eine Gelatineschicht von 0,1 μ keine photographische Wirkung erhalten.

J. Koenigsberger und J. Kutschewski[70]) haben eine Wirkung der Kanalstrahlen durch dünnste Aluminiumfolie beobachtet. Es bilden sich die rippenartigen Verdickungen der Folie auf einem Sidotblendeschirm ab. Wo eine Folie Löcher hat, sieht man sehr starke Phosphoreszenz. Es konnte ein positiver und ein neutraler Wasserstoffleck beobachtet werden.

K. Glimme und J. Koenigsberger[71]) haben den Durchgang der Wasserstoffkanalstrahlen durch Aluminiumfolie von 0,38 μ Dicke, die fast lochfrei war, untersucht. Bei $v = 1{,}5 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ ging

praktisch keine Kanalstrahlung durch, bei $v = 2{,}2 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ war ein verwaschener Fleck zu sehen, bei $v = 2{,}7 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ ging die Strahlung des positiven und des neutralen Wasserstoffatoms durch. Das Bündel war scharf begrenzt.

A. N. Goldsmith[72]) hat die Durchdringlichkeit der Kanalstrahlen durch Glimmerplatten von 2 bis 6 μ Dicke untersucht.

Die untersuchte Glimmerplatte trennt die Röhre luftdicht in zwei Teile. Die Kanalstrahlteilchen, welche durch die Platte hindurchgehen, gelangen in ein Vakuum von 0,0001 mm *Hg*. Hier können sie in einem seitlich angebrachten Geißlerrohr komprimiert und spektroskopisch untersucht werden. Es wurde die Zeit beobachtet, die von Anfang der Entladung verstreichen muß, ehe ein Wasserstoff- eventuell Heliumspektrum in der Geißlerröhre erscheint.

Ist die Entladungsröhre mit Luft gefüllt, so sieht man bei 35000 Volt Entladungsspannung die ersten 60 Min. nur das Luftspektrum, nach 90 Min. erscheinen auch Wasserstofflinien, zuerst sehr schwach, und erst nach 150 Min. sieht man das vollständige Wasserstoffspektrum.

Erniedrigt man die Entladungsspannung auf 25000 Volt, so vergehen schon 120 Min., ehe die Wasserstofflinien erscheinen. Bei 8000 Volt konnte man auch nach 300 Min. keine Wasserstofflinien sehen.

Wenn bei der reinen Luftfüllung in der Entladungsröhre die Wasserstofflinien erst nach 7200 Sec. erscheinen, genügt schon ein Zusatz von 0,1 Proz. Wasserstoff, um diese Zeit auf 900 Sec. zu reduzieren. Bei Zusatz von 1 Proz. Wasserstoff dauert es 200 Sec. bei 10 Proz. 100 Sec. und bei 50 Proz. 60 Sec.

Wird die Entladungsröhre statt mit Luft, mit Kohlensäure oder Argon gefüllt, so gehen auch nur Wasserstoffteilchen durch die Glimmerplatte hindurch.

Mit Heliumfüllung in der Entladungsröhre bemerkt man nach einiger Zeit auch Heliumlinien in der Geißlerröhre. Es können also außer Wasserstoffteilchen auch Heliumteilchen die Glimmerplatte durchdringen.

Als Kontrollversuch diente eine Beobachtung mit umgekehrter Stromrichtung in der Entladungsröhre. Es kam dabei kein Wasserstoffspektrum zum Vorschein, ein Beweis dafür, daß die Kanalstrahlen den Wasserstoffdurchgang verursacht haben.

Es konnte keine phosphoreszenzerregende Wirkung der durchgegangenen Kanalstrahlteilchen festgestellt werden.

H. Rausch v. Traubenberg[73]) untersucht den Durchgang von Kanalstrahlen durch Goldfolie von 0,0733 μ Dicke.

Ein in den Weg der Kanalstrahlen gebrachter Fluoreszenzschirm zeigt bei Zwischenschaltung der Goldfolie einen verwaschenen Fleck. Der Durchmesser des Flecks nimmt mit steigender Geschwindigkeit der Strahlen ab.

Die elektromagnetische Zerlegung hat folgende Parabeln ergeben: $H+$, H_2+, $O+$ bzw. $N+$. Für alle diese Teilchenarten war eine direkt auf dem Fluoreszenzschirm angebrachte Goldfolie durchlässig.

Die Wasserstoffatome von der Geschwindigkeit $2{,}61 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ machen sich durch eine Schicht von 5 Goldfolien auf dem Fluoreszenzschirm bemerkbar. Bei kleineren Geschwindigkeiten mußte auch die Dicke des Goldes entsprechend kleiner gewählt werden. Die in dieser Weise gemessene Reichweite ist im geprüften Geschwindigkeitsintervall von $1{,}02—2{,}61 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ angenähert der Geschwindigkeit proportional.

Ein Auffänger, der gleichzeitig als Thermosäule diente, wurde hinter dem geerdeten Goldschirm angebracht. Es konnte nach Vorschalten des Goldes keine Aufladung des Auffängers, wohl aber eine Erwärmung der Thermosäule nachgewiesen werden. Es scheint somit, daß die durchfliegenden Teilchen beim Durchgang durch Materie ihre Ladung verlieren.

VI. Geschwindigkeit und Entstehungsort der Kanalstrahlionen, aus der elektromagnetischen Analyse geschlossen.

Es ist bekannt, daß für Kathodenstrahlen zwischen Entladungsspannung V und Geschwindigkeit v folgende Beziehung besteht:

$$eV = \frac{1}{2} mv^2,$$

wo $\frac{e}{m}$ die spezifische Ladung bedeutet.

W. Wien[74]) berechnet die Geschwindigkeiten der Energiemaxima im magnetischen und elektrischen Spektrum der Kanalstrahlen und findet, daß diese ca. $\sqrt{2}$ mal kleiner als die aus der Formel berechneten sind. Die Teilchen haben nur die Hälfte der Spannungsdifferenz durchlaufen. Die Geschwindigkeiten sind aber trotzdem der Quadratwurzel aus der Entladungsspannung proportional. Die Energiekurven der geladenen Teilchen sind viel breiter als die der ungeladenen, was auf einen größeren Geschwindigkeitsbereich hindeutet.

Auch die elektromagnetischen Parabeln von H. v. Dechend und W. Hammer[75]) zeigen, daß ein Kanalstrahlenbündel aus Teilchen von verschiedenen Geschwindigkeiten besteht. Für die maximalen Geschwindigkeiten finden sie die obige Beziehung bestätigt. Nur in seltenen Fällen haben die H_2+- und $C++$-Parabeln eine geringere maximale Geschwindigkeit, was mit der Form der Kathode zusammenhängt.

J. Koenigsberger und K. Kilchling[76]) finden ziemlich einheitliche Geschwindigkeiten für die H_1+- H_2+- und $O+$-Parabel. Bei Benutzung einer konkaven Kathode bekommen die $H+$- und $O+$-Parabel noch ein zweites Schwärzungsmaximum[77]) von geringerer Geschwindigkeit, was dadurch erklärt wird, daß vor der Kathode zwei verschiedene Vorzugsstellen der Ionisation vorhanden sind.

J. J. Thomson[78]) photographiert elektromagnetische Parabeln für sehr viele Stoffe. Die maximalen Geschwindigkeiten dieser Parabeln entsprechen der ganzen Entladungsspannung. Neben den kurzen Parabeln findet man auch sehr lange, deren langsamste Teilchen nur ca. $^1/_6$ der ganzen Entladungsspannung durchgelaufen haben. Auf der $H+$-Parabel ist manchmal noch ein zweites Maximum[79]) von geringerer Geschwindigkeit vorhanden. Es wird daraus geschlossen, daß die Ionenbildung im ganzen dunklen Raume vor sich geht, aber die meisten Teilchen an der Grenze des negativen Glimmlichtes erzeugt werden. Diese Arbeit ist mit Plankathode gemacht.

K. Glimme und J. Koenigsberger[80]) bestätigen das Resultat von W. Wien, daß die Geschwindigkeiten dem halben Kathodenfall entsprechen. J. Koenigsberger und J. Kutschewski[81]) erklären es dadurch, daß auch vor der Kathode Umladungen stattfinden. Setzt man in die Gleichung während der halben Zeit $e = +e$ und während der anderen Hälfte $e = 0$, so muß $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} e V$ sein.

In der nächsten Arbeit von J. J. Thomson[82]) wird eine Konkavkathode verwendet. Die Parabeln haben oft mehrfache Maxima. Die Doppelmaxima der Atomparabeln werden durch zweiwertige Teilchen erklärt. Die Molekülparabeln zeigen oft ein zweites Maximum mit doppelter elektrischer Ablenkung. Da seine Lage von der Stelle der Kathode im Rohr abhängt, wird es in folgender Weise erklärt. Auf der Glaswand entstehen infolge der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen langsame sekundäre Elektronen von großer ionisierender Wirkung, welche in der Nähe der Kathode positive Teilchen erzeugen. Diese Teilchen erhalten eine geringere Geschwindigkeit als die, welche an der Grenze

des negativen Glimmlichtes erzeugt werden und den ganzen Kathodenfall durchlaufen können.

Die große Länge der Parabelbögen auf den Radiogrammen zeigt, daß die Teilchen mit gleicher spezifischer Ladung keine einheitliche Geschwindigkeit besitzen, sondern einen ziemlich großen Geschwindigkeitsbereich umfassen. Da die Teilchen ihre Geschwindigkeit in dunklem Raume vor der Kathode erhalten, so kann man für die Geschwindigkeitsverteilung folgende drei Erklärungsmöglichkeiten ins Auge fassen [83]).

1. Alle Teilchen kommen vom Ende des dunklen Raumes, werden unterwegs zum Teil neutralisiert und durchlaufen aus diesem Grunde nicht die ganze Potentialdifferenz in geladenem Zustande.

2. Die Ionisation findet an verschiedenen Stellen im ganzen dunklen Raume statt, weshalb die positiven Teilchen nicht die ganze Spannungsdifferenz durchlaufen.

3. Die Teilchen verlieren zum Teil ihre Geschwindigkeiten durch Zusammenstöße mit den Molekülen des Gases.

Die zweite Erklärungsmöglichkeit wird als die wahrscheinlichste bezeichnet. Gegen die dritte kann man einwenden, daß ihre Wirkung auf alle Linien derselben Platte in ähnlicher Weise sich äußern müßte. Die erste ist wegen großer relativer Geschwindigkeit der positiven Teilchen zu Elektronen im elektrischen Felde vor der Kathode unwahrscheinlich.

In seinem Buche „Rays of positive electricity . . .“ geht J. J. Thomson [84]) auf den Mechanismus der Ionenbildung vor der Kathode etwas genauer ein.

Die schnellen Kathodenstrahlen kommen wegen ihrer geringen ionisierenden Wirkung nicht in Betracht. Die Ionenbildung wird durch langsame Elektronen und positive Ionen verursacht. Die positiven Ionen gelangen aus der Glimmschicht in den dunklen Raum und erhalten hier bald genügende Energie, um neue Elektronen und Ionen zu bilden. Die neu gebildeten Elektronen setzen sich unter der Wirkung des elektrischen Feldes in Bewegung und erzeugen an der Stelle, wo das Feld schon schwächer ist, neue Elektronen, die infolge ihrer geringeren Geschwindigkeit größere ionisierende Wirkung besitzen. Die letzteren erzeugen wieder neue Elektronen von noch größerer ionisierender Wirkung und so weiter. In dieser Weise vergrößert sich die Zahl der langsamen Elektronen am Ende des dunklen Raumes sehr schnell und hier entstehen die meisten positiven Teilchen.

Auf ihrem Wege gegen die Kathode können diese Teilchen beim

Zusammentreffen mit den neutralen Molekülen neutralisiert werden, indem sie diesen beim Durchqueren ein Elektron abnehmen. Die in dieser Weise neutralisierten Teilchen durchlaufen nicht den ganzen Kathodenfall in geladenem Zustande. Andererseits durchlaufen auch die an verschiedenen Stellen des dunklen Raumes durch Stoß der fliegenden positiven Teilchen neu gebildeten positiven Ionen nur einen Bruchteil des ganzen Kathodenfalles. In dieser Weise wird die große Länge der elektromagnetischen Parabeln erklärt.

In seiner Arbeit über die chemische Affinität beschreibt J. J. Thomson[85]) ein elektromagnetisches Spektrum, das für die Kenntnis der Vorgänge im Kanalstrahl von Wichtigkeit ist.

Geht die Entladung durch CO, so bekommt man bekanntlich auf dem Radiogramm außer CO^+-Ionen noch C^+, O^+, C^- und O^-, die durch Zersplitterung von CO^+-Ionen entstanden sind.

Findet diese Zersplitterung hinter der Kathode statt, so hat das entsprechende O^+-Ion nur $^{16}/_{28}$ und C^+-Ion nur $^{12}/_{28}$ Teile der Energie des CO^+-Ions. Da die elektrischen Ablenkungen der kinetischen Energie umgekehrt proportional sind, so müssen auf den Sauerstoffatom- und Kohlenstoffatomparabeln die Schwärzungsmaxima vorhanden sein, deren elektrische Ablenkungen im Verhältnis 2,3 : 1,7 zueinander stehen.

Man findet in der Tat auf dem Radiogramm solche Maxima, und zwar treten beide gleichzeitig auf der positiven und negativen Seite auf. Daraus kann man schließen, daß im Molekül CO die einzelnen Atome nicht geladen sind, sonst müßte es in O^- und C^+ zerfallen. Auf dem Radiogramm hat man dagegen auch O^+ und C^-, die durch Zerfall von CO entstanden sind[86]).

T. Retschinsky[87]) nimmt die Energiekurven im magnetischen Sauerstoffspektrum auf. Die Methode ist dieselbe, wie bei den Messungen von W. Wien, nur die Dispersion ist größer und der Kathodenkanal enger. Er findet drei Energiemaxima. Das erste gehört Molekülen, das zweite und dritte den Atomen. Geschwindigkeiten der ersten zwei Maxima sind um ca. 20 Proz. kleiner, als es dem ganzen Kathodenfall entsprechen würde. Diese Teilchen durchlaufen in geladenem Zustande im Mittel ca. das 0,67 fache des ganzen Kathodenfalls. Die Geschwindigkeiten der langsamen Atome, die durch Zersplitterung der Moleküle im Beobachtungsraum entstanden sind, entsprechen der Spannung von ca. 0,34 des ganzen Kathodenfalls.

Vergleich dieser Energiekurven mit denen von W. Wien ergibt, daß die letzteren durch Übereinandergreifen zweier Atommaxima ent-

standen sind. Infolgedessen entsprechen ihre Geschwindigkeiten ungefähr der Hälfte des ganzen Kathodenfalles.

In der zweiten Arbeit von T. Retschinsky[88]) wird die Energieverteilung auf drei Ionenarten, Moleküle, schnelle und langsame Atome, mit der photographischen Methode untersucht.

Bei niedrigerer Entladungsspannung (ca. 18000 Volt) überwiegen die Moleküle und die aus ihnen im Beobachtungsraume gebildeten langsamen Atome. Mit Erhöhung der Spannung wächst die Anzahl der schnellen Atome schneller, als die der Moleküle und langsamen Atome.

Erhöhung des Druckes im Beobachtungsraum vergrößert die Anzahl der langsamen Atome auf Kosten der Moleküle.

Anwesenheit von Wasserstoff im Entladungs- und Beobachtungsraum verringert die Anzahl der langsamen Atome und Moleküle.

Diese Resultate lassen sich dadurch erklären, daß die Atome durch Zerfall der Moleküle entstehen, und zwar entstehen die schnellen Atome im Entladungsraum, die langsamen im Beobachtungsraum. Erhöhung der Geschwindigkeit der Sauerstoffmoleküle und Anwesenheit der viel schnelleren Wasserstoffstrahlen im Entladungsraum begünstigt den Zerfall der Moleküle.

Neuerdings ist eine Arbeit von E. Rüchardt[89]) erschienen, die der Untersuchung der phosphoreszenzerregenden Wirkung der Kanalstrahlen gewidmet ist. Die Energiemessungen im elektrischen Wasserstoffspektrum zeigen nur zwei Maxima[90]), weil die schnellen Atome bei diesen Bedingungen mit den Molekülen zusammenfallen. Die Geschwindigkeiten der Moleküle und schnellen Atome entsprechen einer Spannung von 0,63, die der langsamen Atome von 0,37 des ganzen Kathodenfalls. Die Übereinstimmung mit den oben angeführten Zahlen von T. Retschinsky (0,67 und 0,34) für Sauerstoff ist gut.

Eine Zunahme des Druckes im Beobachtungsraum ändert das Intensitätsverhältnis der beiden Maxima. Die mehr abgelenkten Teilchen werden auch mehr geschwächt.

Durch Ausmessung der elektromagnetischen Radiogramme für Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestimmt T. Retschinsky[91]) die maximalen Geschwindigkeiten dieser Teilchen. Sie entsprechen dem 0.73 fachen des ganzen Kathodenfalls.

VII. Zusammenfassung.

Den Untersuchungen aus den Jahren 1910—1915 verdanken wir eine genauere Kenntnis der Zusammensetzung der Kanalstrahlen.

Ein Kanalstrahlbündel besteht im allgemeinen aus einem Gemisch

von Teilchen mit verschiedenen Massen und verschiedener Anzahl der Elementarladungen.

Auch im einfachsten Falle, daß die geladenen Teilchen in bezug auf ihre spezifische Ladung einheitlich sind, was für ein einatomiges Gas bei bestimmten Versuchsbedingungen zutreffen könnte, haben die Teilchen nicht alle dieselbe Geschwindigkeit, sondern es umfassen ihre Geschwindigkeiten ein bestimmtes Geschwindigkeitsintervall. Die schnellsten Teilchen aus diesem Intervall haben eine Geschwindigkeit, die nur wenig kleiner ist (ca. 10 bis 20 Proz.) als die aus dem Kathodenfall berechnete. Die Ausdehnung dieses Intervalls nach der Seite der langsameren Teilchen hängt in erster Linie vom Druck im Beobachtungsraum ab.

Ist das Füllgas zweiatomig, so hat man bereits mindestens drei Ionenarten: Atomstrahlen, Molekülstrahlen und die Strahlen, die als Moleküle vor der Kathode beschleunigt sind und erst hinter der Kathode in Atomstrahlen zerfallen. Jede von diesen Ionenarten umfaßt ein besonderes Geschwindigkeitsintervall von ungefähr derselben Breite. Die zwei ersten Ionenarten haben dieselbe kinetische Energie der Teilchen.

Ist die Entladungsröhre mit einer Verbindung, zum Beispiel CO, gefüllt, so werden die Verhältnisse noch komplizierter. Es entstehen auch die Verbindungsstrahlen CO^+ und CO_2^+. Außerdem sind auch die Ionen vorhanden, die durch Zerfall der Verbindungsstrahlen hinter der Kathode ohne Änderung der Geschwindigkeit entstehen und deren kinetische Energie entsprechend dem Verhältnis ihrer Masse kleiner ist. Die CO_2^+. CO^+ und O^+ Teilchen erhalten im Kathodenfall dieselbe kinetische Energie. Ist die kinetische Energie des O^+ Teilchens, das vor und hinter der Kathode dieselbe spezifische Ladung behalten hat, E, so ist sie für das O^+ Teilchen, wenn es als Bestandteil des CO^+ Teilchens durch Kathodenfall beschleunigt ist, nur $\frac{16}{24} E$. Aus CO_2^+ entstandene O^+ Teilchen haben nur $\frac{16}{44} E$. Dasselbe gilt auch für Kohlenstoffatome. In dieser Weise entstehen Strahlen, die mehrere Geschwindigkeitsintervalle umfassen.

Die Strahlen mit mehreren Geschwindigkeitsintervallen können aber auch auf anderem Wege erzeugt werden. Es können im dunklen Raume vor der Kathode mehrere bevorzugte Stellen der Ionisation vorhanden sein.

Außer den Ionen, die der Gasfüllung der Entladungsröhre ent-

sprechen, sind noch Teilchen vorhanden, die von den Verunreinigungen herrühren. Die häufigsten Verunreinigungen sind Wasserstoff, Quecksilber und Kohlensäure mit ihren Zerfallprodukten.

Im Kanalstrahlenbündel sind neutrale, positive und negative Teilchen vorhanden.

Die meisten Teilchen sind im allgemeinen neutral. Sie bleiben aber nicht dauernd in diesem Zustande, da durch ein Magnetfeld von genügender Ausdehnung die Intensität des Strahles auf wenige Prozent geschwächt werden kann. Die negativen Strahlen sind in der Regel viel schwächer als die positiven. Eine Ausnahme bilden die negativen Sauerstoffstrahlen, die bei besonderen Versuchsbedingungen sogar zahlreicher sein können als die positiven. Die negativen Strahlen sind außer bei Sauerstoff oft bei Wasserstoff, Kohlenstoff und Chlor beobachtet worden.

Die meisten positiven Atome tragen nur eine Elementarladung. Es sind aber auch die Atome mit zwei, drei und sogar acht Ladungen beobachtet worden. Die Anzahl der Atome mit doppelter Ladung ist gering im Verhältnis zu der der einfach geladenen, und je höher die Ladung, desto geringer die Anzahl der Teilchen ist.

Fast alle untersuchten Gase können mit doppelter Ladung vorkommen. Eine Ausnahme bildet Wasserstoff, dessen Atom nur mit einem Ladungsquantum auftritt. Stickstoff und Argon sind auch mit drei Ladungen beobachtet, Krypton mit vier, Quecksilber mit acht. Die Anzahl der Elementarladungen, die das Teilchen tragen kann, steigt mit seinem Atomgewichte.

In vielen Fällen haben die Teilchen doppelte Ladung vor der Kathode und verlieren eine davon hinter der Kathode. Es entstehen einfach geladene Teilchen, deren Geschwindigkeit größer ist als die der normalen, die nur mit einer Ladung den Kathodenfall durchlaufen haben. Auch in dieser Weise entstehen mehrfache Geschwindigkeitsintervalle.

Es sind niemals Moleküle mit mehr als einer Elementarladung beobachtet worden.

Literatur.

1) Goldstein, Berl. Ber. **39**, 691, 1886; Wied. Ann. **64**, 38, 1898.
2) H. v. Dechend u. W. Hammer, Jahrb. d. Radioakt. **8**, 34—91, 1911.
3) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **47**, 537, 1915.
4) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **47**, Tafel VIII, 1915.
5) J. Stark, Ann. d. Phys. **21**, 436, 1906.
6) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 151, 1911.
7) E. Rüchardt, Ann. d. Phys. **48**, 865, 1915.

8) W. Wien, Ann. d. Phys. **33**, 873—874, 1910; T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **48**, 567 und 573, 1915; E. Rüchardt, Ann. d. Phys. **48**, 850, 1915.

9) W. Hammer, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 955, 1911; Phys. Zeitschr. **12**, 1077, 1911.

10) E. Rüchardt, Ann. d. Phys. **45**, 1070, 1914. So sinkt zum Beispiel die Helligkeit der Phosphoreszenz beim unzerlegten Strahl bereits nach 10 Sec. der Bestrahlung auf etwa $^1/_{10}$ der anfänglichen Helligkeit.

11) W. Wien, Physik. Zeitschr. **11**, 377, 1910.

12) W. Wien, Ann. d. Phys. **33**, 871, 1910.

13) E. Rüchardt, Ann. d. Phys. **48**, 868, 1915.

14) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **24**, 244, 1912.

15) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Physik. Zeitschr. **11**, 666, 1910; Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. A. 8. Abh. 1911; J. Koenigsberger u. K. Kilchling, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 995, 1910.

16) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Ann. d. Phys. **37**, 182, 1912.

17) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 153, 1911.

18) J. J. Thomson, Proc. Cambridge Phil. Soc. **16**, 120, 1910. Nature **85**, 128, 1910; Phil. Mag. (6) **21**, 225, 1911; (6) **24**, 209, 1912.

19) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **24**, 245, 1912.

20) Vielleicht hängt das mit starker Neutralisationsfähigkeit des positiven Quecksilberstrahls zusammen. Die Neutralisation (Assoziation) ist desto stärker, je schwerer das Teilchen ist (vgl. dies. Ber. 86).

21) C. T. Knipp, Phil. Mag. **22**, 926, 1911; Physical Review **34**, 215, 1912.

22) Die Geschwindigkeit des Wasserstoffatoms $3{,}12 . 10^7$ cm|sec. entspricht der Potentialdifferenz 500 Volt. Es ist bemerkenswert, daß so langsame Wasserstoffatome noch photographisch wirksam sind. Nach Versuchen von E. Rüchardt hört die phosphoreszenzerregende Wirkung der Wasserstoffatome schon bei 3000 Volt auf.

22a) E. Gehrcke u. O. Reichenheim, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **34**, 127, 1914.

23) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **47**, 539, 1915.

24) Diese Erscheinung, die an den Claydeneffekt beim Photographieren der Blitze erinnert, kann durch gerbende Wirkung der Kanalstrahlen erklärt werden. Die getroffenen Stellen der Platte werden für den Durchtritt des Entwicklers undurchlässiger gemacht.

25) Vgl. Reproduktion, T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **48**, Tafel XII, Fig. 17, 1915.

26) W. Wien, Ann. d. Phys. **33**, 871, 1910.

27) Das abgelenkte Maximum entsteht, wie die späteren Versuche mit größerer Dispersion gezeigt haben, durch Überlagerung der drei Maxima.

28) Das Einlassen des Wasserstoffs kann durch Reduktion des Quecksilberoxyds indirekt das Freiwerden des *Hg*-Dampfes verursachen.

29) Diese Verschiebung kann durch Anwesenheit der positiven *Hg*-Teilchen erklärt werden.

30) Durch Änderung der Gasfüllung wird die relative Intensität der drei Maxima geändert.

31) Vgl. Note 30.

32) Der Unterschied kann durch Anwesenheit der Moleküle erklärt werden.

33) J. Koenigsberger u. K. Kilchling, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 995, 1910.

34) Bei den Versuchsbedingungen von T. Retschinsky werden dagegen die abgelenkten Flecke homogener, wenn der Druck erhöht wird (vgl. d. Ber. 101).

35) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **21**, 225—249, 1911.

36) Vgl. Sauerstoffmaximum in Jodstrahlen bei den Versuchen von W. Wien, dies. Ber. 80.

37) Die veränderliche Dispersion im elektromagnetischen Spektrum bedingt ebenfalls einen starken Intensitätsabfall (vgl. dies. Ber. 70).

38) Eine andere Erklärungsmöglichkeit ist folgende: geladene Moleküle zerfallen hinter der Kathode. Die neu gebildeten Atome haben dieselbe Geschwindigkeit wie die Moleküle, aber eine halb so große kinetische Energie.

39) Diese Tatsache stimmt mit der in der Note 38 wiedergegebenen Erklärung überein.

40) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 151, 1911.

41) H. v. Dechend u. W. Hammer, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 203, 1911.

42) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wissensch. A. 8. Abh., 1911.

43) J. J. Thomson, Chem. News **103**, 265, 1911; Nature **86**, 466, 1911; Jahrb. d. Radioakt. **8**, 226, 1911.

44) Nach den späteren Resultaten von J. J. Thomson sind bei der Analyse des Füllgases nur solche Zahlen zuverlässig, die aus der Ausmessung der primären Linien gewonnen sind.

45) Nature **86**, 468, Fig. 4, 1911.

46) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Ann. d. Phys. **37**, 161, 1912; Berichte d. Naturforsch. Ges. Freiburg i. Br. **19**, 117—153, 1911; J. Kutschewski, Dissertation, Freiburg i. Br. 1911.

47) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 1 u. 168, 1912; Ann. d. Phys. **37**, 224, 1912.

48) Die späteren Beobachtungen von W. Wien haben festgestellt, daß das Überwiegen des negativen Sauerstoffs auf den *Hg*-Dampf zurückzuführen ist. Die scheinbar widersprechenden Resultate lassen sich vielleicht in folgender Weise erklären. Durch Entladungen im Sauerstoff wird *Hg*-Dampf oxydiert, negative Strahlen sind schwach auch ohne Kühlung, weil wenig *Hg*-Dampf vorhanden ist. Läßt man Wasserstoff ein, so wird Quecksilberoxyd reduziert, negative Strahlen überwiegen auch mit Kühlung, weil *Hg*-Dampf immer von neuem gebildet wird.

49) W. Hammer, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 955, 1911; Physik. Zeitschr. **12**, 1077, 1911.

50) W. Hammer, Dissertation, Freiburg i. Br. 1913; Ann. d. Phys. **43**, 653, 1914.
51) W. Wien, Ann. d. Phys. **39**, 519, 1912.
52) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **24**, 209—253, 1912.
53) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **24**, 668, 1912.
54) K. Glimme u. J. Koenigsberger, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 267, 1913.
55) J. J. Thomson, Proc. of the Royal Soc. **89**, 1—20, 1913; Rays of positive electricity and their application to chemical analysis. Longmans, Green and Co. 1913, 106.
56) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **47**, 525, 1915.
57) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **48**, 571, 1915.
58) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **48**, 546, 1915.
58a) Oder es sind die Moleküle stärker absorbierbar.
59) Die Arbeit ist noch nicht erschienen.
59a) Horizontale Ablenkung entspricht dem elektrischen, vertikale dem magnetischen Feld. Das elektrische Feld war bei diesen Aufnahmen (Fig. 1—5) gleich stark.
59b) Vgl. dies. Ber. 76 u. 100. Das spricht dafür, daß die photographische Solarisationsmethode die Energieverhältnisse besser wiedergibt, als die Schwärzungs- und Phosphoreszenzmethode.
60) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **21**, 243, 1911; Jahrb. d. Radioakt. 8, 219, 1911.
61) W. Wien, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 773, 1911; Ann. d. Phys. **39**, 528, 1912.
62) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Ann. d. Phys. **37**, 178, 1912.
63) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **24**, 218, 1912.
64) K. Glimme u. J. Koenigsberger, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. A. 3. Abh. 1913.
65) P. Lenard, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. A. 1. Abh. 1913.
66) J. J. Thomson, Rays of positive electricity . . . S. 37, 1913.
67) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **47**, 525, 1915.
68) W. Wien, Ann. d. Phys. **48**, 1089, 1915.
69) J. Koenigsberger u. K. Kilchling, Verh. d. D. Phys. Ges. 1014, 1910.
70) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Ann. d. Phys. **37**, 230, 1912.
71) K. Glimme u. J. Koenigsberger, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. A. 3. Abh. 6, 1913.
72) A. N. Goldsmith, Phys. Rev. **2**, 16—18, 1913.
73) H. Rausch von Traubenberg, Nachr. d. K. Ges. d. W. zu Göttingen. Math.-Phys. Klasse. 11. Aug. 1914.
74) W. Wien, Ann. d. Phys. **33**, 925, 1910.
75) H. v. Dechend u. W. Hammer, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. A. 21. Abh. 1910, 13.
76) J. Koenigsberger u. K. Kilchling, Verh. d. D. Phys. Ges. 925, 1910.
77) l. c. Tafel II, Fig. 6.
78) J. J. Thomson, Jahrb. d. Radioakt. **8**, 197, 1911.

79) l. c. Tafel II, Fig. 17a. Thomson schreibt das stärker abgelenkte Maximum den Molekülen zu, die eine zweite Ladung hinter der Kathode erworben haben. Nach späteren Publikationen von Thomson sind nur Atome fähig, die doppelte Ladung zu tragen.
80) K. Glimme u. J. Koenigsberger, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. A. 3. Abh., S. Fußnote, 1913.
81) J. Koenigsberger u. Kutschewski, Ann. d. Phys. 37, 218, 1912.
82) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) 24, 237, 1912.
83) l. c. 225.
84) J. J. Thomson, Rays of positive electricity . . . S. 37.
85) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) 27, 760, 1914.
86) Eine zweite wichtige Folgerung aus dieser Beobachtung ist die, daß im Kanalstrahl die Teilchen vorhanden sind, die als schwerere Aggregate vor der Kathode beschleunigt werden und erst hinter der Kathode in seine Bestandteile zerfallen. Die Köpfe der Parabeln haben in der Regel alle dieselbe elektrische Ablenkung. Die entsprechenden Teilchen haben dieselbe spezifische Ladung vor und hinter der Kathode. In den Versuchen von H. v. Dechend und W. Hammer bilden die H_2+- und $C++$-Parabeln eine Ausnahme von dieser Regel. Sie entsprechen möglicherweise den Teilchen, die durch Zerfall aus schwereren Teilchen hinter der Kathode entstanden sind.

Auch in den Versuchen von J. Koenigsberger und K. Kilchling ist vielleicht die Wirkung der Konkavkathode nur eine indirekte und das zweite Maximum in den $O+$- und $H+$-Parabeln ist durch Zerfall der Moleküle hinter der Kathode entstanden. Dafür spricht auch der Umstand, daß $H+_2$-Parabel nur das weniger abgelenkte Maximum hat. J. J. Thomson hat das stärker abgelenkte Maximum auf der $H+$-Parabel auch mit Plankathode erhalten.

Diese Auffassung erklärt ebenfalls, warum die Parabeln so lang sind und warum ihre Länge auf demselben Radiogramm sehr verschieden ist.
87) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 47, 525, 1915.
88) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 48, 546, 1915.
89) E. Rüchardt, Ann. d. Phys. 48, 817, 1915.
90) E. Rüchardt erklärt die Doppelmaxima im elektrischen Spektrum durch Zerfall der Moleküle und zitiert dabei eine Bemerkung von J. J. Thomson, daß das zweite Maximum häufig gerade doppelt so weit abgelenkt ist, wie das erste (Phil. Mag. (6) 24, 238, 1912). Nun bezieht sich aber diese Bemerkung nicht auf Atomparabeln, sondern auf Molekülparabeln und Zerfall der Aggregate von zwei Molekülen. Das Doppelmaximum in der Atomparabel hat Thomson in seiner älteren Arbeit beobachtet (Phil. Mag. (6) 21, 237, Tafel I, Fig. 17A, 1911), aber es den doppelt geladenen Molekülen zugeschrieben.
91) Die Arbeit ist noch nicht erschienen.

Zürich, Februar 1916. Physik. Inst. d. Eidg. Polytechnikums.

(Eingegangen 18. Februar 1916.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

O. M. Corbino e **G. C. Trabacchi,** Persistenza delle correnti nelle cellule fotoelettriche dopo la soppressione della luce eccitatrice. Cim. **10,** 47—67, 1915.

O. M. Corbino e **G. C. Trabacchi,** Persistenza delle correnti fotoelettriche nelle cellule di Elster e Geitel dopo la soppressione della luce eccitatrice. Nota I. Lincei Rend. **24,** 908—914, 1914.

O. M. Corbino e **G. C. Trabacchi,** Persistenza della correnti nelle cellule fotoelettriche dopo la soppressione della luce eccitatrice. Nota II. Lincei Rend. **24,** 1173—1181, 1915.

G. A. Dima, Sur les vitesses initiales des électrons photoélectriques. Bull. Bucarest **4,** 64—70, 1915.

H. A. Erikson, The mobility of the positive and negative ion at different temperatures and at a constant gas density. Phys. Rev. **6,** 345—353, 1915.

W. B. Haines, Ionic mobilities in hydrogen and nitrogen. Phil. Mag. **30,** 503—509, 1915.

W. P. Jorissen u. **J. A. Vollgraff,** Elektrische Leitfähigkeit bei der Oxydation des Benzaldehyds und des Pinens. Zeitschr. f. phys. Chem. **90,** 553—556, 1915.

D. Konstantinowsky, Zur Theorie der Berechnung der Steig- und Fallversuche mit Brownscher Bewegung. (Ein Beitrag zur Frage der Existenz des Elementarquantums der Elektrizität im Anschluße an die Abhandlung von E. Schrödinger.) Phys. Ztschr. **16,** 369—372, 1915.

F. Krüger u. **E. Taege,** Über den Einfluß von Katalysatorgiften auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Platins. Ztschr. f. Elektrochem. **21,** 562—569, 1915.

H. Küstner, Die Rolle von Gasen bei dem lichtelektrischen Verhalten des Zinks. 75 S. Leipzig 1914.

J. C. McLennan and **D. A. Keys**, On the mobility of ions in air at high pressures. Phil. Mag. **30**, 484—491, 1915.

J. C. McLennan and **H. V. Mercer**, On the ionization tracks of alpha rays in hydrogen. Phil. Mag. **30**, 676—683, 1915.

J. C. McLennan and **H. G. Murray**, On the residual ionization in air enclosed in a vessel of ice. Phil. Mag. **30**, 428—434, 1915.

J. C. McLennan and **C. L. Treleaven**, Residual ionization in gases. Phil. Mag. **30**, 415—427, 1915.

E. Meyer u. **W. Gerlach**, Über das Elementarquantum der Elektrizität und den photoelektrischen Effekt. (Antwort auf die gleichnamige Abhandlung von Herrn Konstantinowsky.) Ann. d. Phys. **48**, 718 bis 724, 1915.

O. W. Richardson, The influence of gases on the emission of electrons and ions from hot metals. Proc. Roy. Soc. **91**, 524—535, 1915.

A. Schidloff, Über die Eigenschaften kleiner Tröpfchen aus reinem Quecksilber. (Bemerkungen zu Prof. Ehrenhafts Abhandlung „Über kleinste Quecksilberkugeln".) Phys. Ztschr. **16**, 372—375, 1915.

G. Shearer, The ionization of hydrogen by X-rays. Phil. Mag. **30**, 644 bis 658, 1915.

M. v. Smoluchowski. Nachtrag zur Notiz über die Berechnung der Brownschen Molekularbewegung bei der Ehrenhaft-Millikanschen Versuchsanordnung. Phys. Ztschr. **16**, 375, 1915.

J. J. Thomson, The mobility of negative ions at low pressures. Phil. Mag. **30**, 321—328, 1915.

A. M. Tyndall, Ionic mobilities in hydrogen. Phil. Mag. **30**, 743—744, 1915.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

W. Estorff, Beiträge zur Kugelfunkenstrecke. 67 S. Berlin 1915.

A. Lo Surdo, Il campo elettrico nello spazio di Hittorf-Crookes e la scomposizione elettrica delle righe spettrali. Cim. **9**, 368—375, 1915. Lincei Rend. **23**, 117—122, 1914.

A. Occhialini in risposta al prof. La Rosa. Arco e scintilla. Lincei Rend. **24**, 425—428, 1915.

M. La Rosa, Arco e scintilla. (Rilievi sopra una nota del prof. A. Occhialini.) Lincei Rend. **24**, 234—239, 1915.

H. Salinger, Über die Äquipotentialflächen in der positiven Lichtsäule des Glimmstroms. 31 S. Diss. Berlin 1915.

A. M. Tyndall, The critical field at a discharging point. Phil. Mag. **30**, 637—644, 1915.

3. Elektrische Strahlen.

N. Bohr, On the decrease of velocity of swiftly moving electrified particles in passing through matter. Phil. Mag. **30**, 581—612, 1915.

L. Flamm, Theoretische Untersuchungen über Ursache und Größe der Reichweiteschwankungen bei den einzelnen α-Strahlen eines homogenen Bündels. II. Wien. Ber. **124**, 597—636, 1915.

R. Künzer, Spektralanalytische Untersuchungen an den Kanalstrahlen von Aluminium, Schwefel und Chlor. 43 S. Göttingen 1914.

W. Lawson, Versuche über die von den α-Strahlen des Poloniums in Luft und Wasserstoff erzeugte Ionisation. Wien. Ber. **124**, 637—671, 1915.

J. C. McLennan and **C. G. Found,** On the delta radiation emitted by zinc when bombarded by alpha rays. Phil. Mag. **30**, 491—502, 1915.

J. C. McLennan and **H. V. Mercer,** On the ionization tracks of alpha rays in hydrogen. Phil. Mag. **30**, 676—683, 1915.

W. F. Rawlinson, The decrease in velocity of β-particles in passing through matter. Phil. Mag. **30**, 627—632, 1915.

T. Retschinsky, Über die elektromagnetische und spektrale Analyse der Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **48**, 546—576, 1915.

H. Th. Wolff, Zur Theorie der β-Strahlen. Phys. Ztschr. **16**, 416—419, 1915.

A. B. Wood, The velocities of the α-particles from thorium active deposit. Phil. Mag. **30**, 702—710, 1915.

4. Die Ionen in Metallen.

A. Alimenti, Il fenomeno di Hall in una lamina circolare. Cim. **9**, 109 bis 117, 1915.

G. T. Bordonaro, Su alcune conseguenze della teoria generale del fenomeno di Hall. Lincei Rend. **24**, 336—341, 1915.

O. M. Corbino, Il movimento della elettricità in una lamina metallica sottoposta all' azione di un campo magnetico. Cim. **9**, 13—22, 1915. Lincei Rend. **24**, 213—219, 1915.

O. M. Corbino e **G. C. Trabacchi,** Sulla resistenza elettrica di una lamina in un campo magnetico. Cim. **9**, 118—122, 1915. Lincei Rend. **24**, 806—809, 1915.

H. Feringer, Die elektrische Leitfähigkeit und innere Reibung verdünnter Amalgame. 49 S. Freiburg 1914.

E. H. Hall, Una possibile spiegazione del fenomeno di Hall e dell fenomeno di Ettingshausen. Cim. **9**, 5—12, 1915.

G. H. Livens, The electron theory of the Hall effect and allied phenomena. Phil. Mag. **30**, 526—548, 1915.

G. H. Livens, The electron theory of metallic conduction. V. Phil. Mag. **30**, 549—559, 1915.

L. Puccianti, I circuiti superconduttori di Kamerlingh Onnes, e la teoria del magnetismo secondo Ampère. Lincei Rend. **23**, 578—582, 1914.

L. Tieri, Rotazione, nel campo magnetico, di un cilindro di grafite e deduzione, per questa sostanza, del prodotto delle costanti caratteristiche di Drude. Cim. **9**, 102—108, 1915. Lincei Rend. **24**, 812—817, 1915.

G. C. Trabacchi, L'effetto Hall nelle leghe tellurio-bismuto. Cim. **9**, 99 bis 101, 1915. Lincei Rend. **24**, 809—812, 1915.

G. C. Trabacchi, La variazione di resistenza nel campo magnetico e l'effetto Hall nelle pastiglie di polvere di bismuto. Cim. **10**, 68—91, 1915.

G. C. Trabacchi, Sulla variazione di resistenza del bismuto nel campo magnetico. Lincei Rend. **24**, 1053—1055, 1915.

V. Volterra, Sulle correnti elettriche in una lamina metallica sotto l'azione di un campo magnetico. Cim. **9**, 23—79, 1915.

V. Volterra, Sulle correnti elettriche in una lamina metallica sotto l'azione di un campo magnetico. Lincei Rend. **24**, 220—234, 289—303, 378—390, 533—543, 1915.

5. Ionisation in Elektrolyten.

J. Carvallo, Recherches expérimentales sur la conductibilité électrique de quelques liquides purs (suite). Ann. de Phys. **2**, 142—184, 185—225, 1914.

J. Christiansen, Hydrate von Alkoholen und Fettsäuren. Balloelektrische Untersuchung. Ztschr. f. phys. Chem. **90**, 628—640, 1915.

H. J. M. Creighton and **W. H. Ward**, Determination of the solubility of silver nitrite and its degree of dissociation in a saturated solution. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2333—2338, 1915.

P. B. Davis, W. S. Putnam u. **H. C. Jones**, Über Leitfähigkeit und Viskosität einiger Rubidium- und Ammoniumsalze in ternären Mischungen von Glyzerin, Azeton und Wasser bei 15,25 und 35°. Ztschr. f. Phys. Chem. **90**, 481—509, 1915.

J. Faßbinder, Die Leitung des elektrischen Stromes in Äthyläther. Ann. d. Phys. **48**, 449—480, 1915.

H. Gummelt, Über den Einfluß kolloidaler Substanzen auf die Überführungszahl und das Leitvermögen ternärer Elektrolyte. 39 S. Halle 1914.

H. Nordenson, Über die elektrische Leitfähigkeit von kolloiden Lösungen. Kolloid-Ztschr. **16**, 65—69, 1915.

C. Sandonnini, Conduttività elettrica di miscele di sali fusi. Lincei Rend. **24**, 616—621, 1915.

C. Sandonnini, Conduttività di miscele di sali solidi. Lincei Rend. **24**, 842—849, 1915.

W. E. S. Turner, Ionisation in solvents of low dielectric constant. Chem. News **112**, 151—152, 1915.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

L. Cambi, Sul potere elettromotore delle amalgame di calcio. Lincei Rend. **23**, 606—611, 1914; **24**, 817—822, 1915.

L. Cambi, Sul potere elettromotore della amalgame di magnesio. Lincei Rend. **24**, 932—936, 1915.

A. W. Ewell, Electrostatic measurement of electrode potentials. Phys. Rev. **6**, 271—282, 1915.

F. K. Finney, The influence of the metallic ion in electrolytic solutions upon the potential differences between the solutions and a metallic electrode. Phys. Rev. **6**, 400—403, 1915.

F. C. Frary and **A. H. Nietz**, The hydrogen potentials of sodium hydroxide solutions and the dissociation constant of water. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2263—2268, 1915.

G. v. Hevesy u. **F. Paneth**, Über galvanische Ketten aus Blei-Isotopen. Wien. Ber. **124**, 381—389, 1915.

D. A. Mac Innes, Liquid junction potentials. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2301—2307, 1915.

N. E. Loomis, Notes upon the potentials of calomel and hydrogen electrodes. Journ. phys. chem. **19**, 660—664, 1915.

A. Mazzucchelli, Misure della polarizzazione catodica e anodica dei metalli in presenza di basi organiche. I. Zinco. Lincei Rend. **23**, 626 bis 633, 1914.

A. Mazzucchelli, Influenza delle basi organiche sul potenziale dell' elettrodo a idrogeno. Lincei Rend. **24**, 139—143, 1915.

H. W. Moseley, The phenomenon of passivity in connection with ferrous alloys of different composition and structure. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2326—2333, 1915.

E. Newbery, Electromotive forces in alcohol. Part. VII. Concentration cells with calomel electrodes. Journ. Chem. Soc. **107**, 1520—1526, 1915.

St. Procopiu, Sur le rôle du cathion dans la force électromotrice de mouvement. Bull. Bucarest **4**, 126—136, 1915.

St. Procopiu, Sur la force électromotrice de mouvement. C. R. **161**, 492 bis 494, 1915.

J. H. Reedy, Anodic potentials of silver. II. Their role in the electrolytic estimation of the halogens. Sill. Journ. **40**, 400—412, 1915.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

S. J. Barnett, The theory of magnetization by rotation. Science **42**, 459 bis 460, 1915.

N. Bohr, On the quantum theory of radiation and the structure of the atom. Phil. Mag. **30**, 394—415, 1915.

H. Heß, Elektron-Masse. Bull. Soc. Vaud. **50**, 573—588, 1915.

A. Heydweiller, Zur Elektronenoptik der Wasserstoffmolekel. II. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 359—362, 1915.

G. H. Livens, On the electron theory of the optical properties of metals. II. Phil. Mag. **30**, 434—445, 1915.

C. W. Oseen, Das Bohrsche Atommodell und die Maxwellschen Gleichungen. Phys. Ztschr. **16**, 395—405, 1915.

J. W. Nicholson, Mutual electromagnetic mass. Phil. Mag. **30**, 659, 1915.

L. Puccianti, Sulla teoria del magnetismo secondo Ampère. Cim. **9**, 401 bis 444, 1915.

L. Silberstein, On mutual electromagnetic mass. Phil. Mag. **30**, 370—372, 1915.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

J. R. Ashworth, The application of van der Waals equation of state to magnetism. Phil. Mag. **30**, 711—723, 1915.

S. J. Barnett, Magnetization by rotation. Phys. Rev. **6**, 239—270, 1915.

S. J. Barnett, The theory of magnetization by rotation. Science **42**, 459 bis 460, 1915.

A. Einstein u. **W. T. de Haas**, Notiz zu unserer Arbeit: „Experimenteller Nachweis der Ampèreschen Molekularströme." Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 420, 1915.

R. Gans, Die Koerzitivkraft von Stahl und Eisen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Ann. d. Phys. **48**, 514-520, 1915.

N. W. Mc Lachlan, The magnetic behaviour of iron under alternating magnetisation of sinusoidal wave-form. Electrician **75**, 781—783, 1915.

J. Lifschitz u. **E. Rosenbohm**, Zur Magnetochemie innerkomplexer Verbindungen. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 499—501, 1915.

W. H. F. Murdoch, Magnetic measurements. Nat. **96**, 87, 1915.

L. Puccianti, Sulla teoria del magnetismo secondo Ampère. Cim. **9**, 401 bis 444, 1915.

L. Puccianti, I circuiti superconduttori di Kamerlingh Onnes, e la teoria del magnetismo secondo Ampère. Lincei Rend. **23**, 578—582, 1914.

S. W. Richardson, Some experiments on the properties of dielectrics. Proc. Roy. Soc. **92**, 41—57, 1915.

S. W. Richardson, The flow of electricity through dielectrics. Proc. Roy. Soc. **92**, 101—107, 1915.

W. Steinhaus u. **E. Gumlich**, Experimentelle Untersuchungen zur Theorie des Ferromagnetismus. I. Anfangssuszeptibilität und Annäherungsgesetz. Arch. f. Elektrot. **4**, 89—98, 1915.

W. Steinhaus u. **E. Gumlich**, Experimentelle Untersuchungen zur Theorie des Ferromagnetismus. II. Ideale, d. h. hysteresisfreie Magnetisierung Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 369—384, 1915. Arch. f. Elektrot. **4**, 149 bis 158, 1915.

F. Tank, Über den Zusammenhang der dielektrischen Effektverluste von Kondensatoren mit den Anomalien der Ladung und Leitung. Ann. d. Phys. **48**, 307—359, 1915.

W. Voigt, Über sekundäre Wirkungen bei piezoelektrischen Vorgängen insbesondere im Falle der Drillung und Biegung eines Kreiszylinders. Ann. d. Phys. **48**, 433—448, 1915.

E. H. Williams, Saturation value of the intensity of magnetisation and the theory of the hysteresis loop. Phys. Rev. **6**, 401—409, 1915.

T. D. Yensen, Die Eisen-Kobalt-Legierung Fe_2Co und ihre magnetischen Eigenschaften. Elektrot. Ztschr. **36**, 589—592, 1915.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

E. C. C. Baly, Light absorption and fluorescence. Part III. Phil. Mag. **30**, 510—526, 1915.

E. C. C. Baly, A theory of absorption, fluorescence and phosphorescence. Astrophys. Journ. **42**, 4—71, 1915.

M. Born, Über die Dispersion der Drehung der Polarisationsebene in Kristallen. Phys. Ztschr. **16**, 437—438, 1915.

O. M. Corbino, Sull' irraggiamento del corpo nero: osservazioni alla nota di C. Poli. Lincei Rend. **24**, 708—709, 1915.

H. Diesselhorst u. **H. Freundlich**, Über die Doppelbrechung des Vanadinpentoxydsols. Phys. Ztschr. **16**, 419—425, 1915.

H. S. French, The absorption spectra of certain chromium salts. 64 S. Zürich 1914.

H. Fritze, Die optischen Konstanten durchsichtiger Silber- und Kupferschichten. 57 S. Breslau 1914.

Ch. S. Garrett, Extinction measurements of solutions of sulphurous acid, sulphites, hydrogen sulphites and metabisulphites and of gaseous and liquid sulpher dioxide. Journ. Chem. Soc. **107**, 1324—1334, 1915.

J. Holmes, Contributions to the theory of solutions. The influence of change of volume on specific refraction in mixtures of liquids. Journ. Chem. Soc. **107**, 1471—1477, 1915.

T. Levi-Civita, Sul regime variabile del calore raggiante: premesse e risultati. Lincei Rend. **23**, 371—379, 1914.

T. Levi-Civita, Sul regime variabile del calore raggiante: dimostrazioni. Lincei Rend. **23**, 453—464, 1914.

A. R. Meyer, Der schwarze Körper als Lichtquelle im Temperaturbereiche von 2000 bis 10000° abs. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 384—404, 1915.

G. T. Morgan, H. W. Moss and **J. W. Porter**, The absorption spectra of certain aromatic nitroamines and nitroamides. Part II. Journ. Chem. Soc. **107**, 1296—1318, 1915.

E. T. Paris, On the polarization of light scattered by spherical metal particles of dimensions comparable with the wave-length. Phil. Mag. **30**, 459—481, 1915.

C. Poli, Nuove osservazioni teoriche sull' irraggiamento nero. Lincei Rend. **24**, 498—504, 1915.

C. Poli, Sull' irraggiamento nero; risposta alle osservazioni del prof. Corbino. Lincei Rend. **24**, 915, 1915.

E. J. Schaeffer, M. G. Paulus u. **H. C. Jones**, Untersuchung der Absorptionsspektra wässeriger Lösungen mehrfach und einfach gewässerter Salze mit Hilfe des Radiomikrometers. Ztschr. f. phys. Chem. **90**, 561 bis 593, 1915.

E. Warburg u. **C. Müller**, Über die Konstante *c* des Wien-Planckschen Strahlungsgesetzes. (II. Mitteilung.) Ann. d. Phys. **48**, 410—432, 1915.

R. Wintgen, Untersuchung über die Dichte und Lichtbrechung kolloidaler Lösungen. Kolloidchem. Beih. **7**, 251—282, 1915.

P. Zeeman, L'expérience de Fizeau pour différentes couleurs du spectre. C. R. **161**, 526—530, 1915.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

E. C. C. Baly, Light absorption and fluorescence. Part III. Phil. Mag. **30**, 510—526, 1915.

E. C. C. Baly, A theory of absorption, fluorescence and phosphorescence. Astrophys. Journ. **42**, 4—71, 1915.

G. Lépine, Etude expérimentale sur la fluorescence des solutions. Ann. de phys. **4**, 207—228, 1915.

E. L. Nichols and **E. Merritt**, A new fluorescence spectrum of uranyl-ammonio-chloride. Phys. Rev. **6**, 358—376, 1915.

E. Rüchardt, Über Phosphoreszenzerregung durch Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **48**, 838—876, 1915.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

W. G. Duffield, A comparison of the arc and spark spectra of nickel produced under pressure; with a note upon the influence of temperature and density gradients upon the displacements of spectrum lines. Phil. Mag. **30**, 385—394, 1915.

J. Frings, Das Bogen- und Funkenspektrum des Silbers nach internationalen Normalen. 36 S. Bonn 1914.

Ch. S. Garrett, Extinction measurements of solutions of sulphurous acid, sulphites, hydrogen sulphites and metabisulphites and of gaseous and liquid sulphur dioxide. Journ. Chem. Soc. **107**, 1324—1334, 1915.

W. M. Hicks, Note on the calculation of series in spectra. Phil. Mag. **30**, 734—737, 1915.

J. Kramsztyk, Über die räumliche Verteilung der Lichtemission im elektrischen Bogen und Funken. Ann. d. Phys. **48**, 375—409, 1915.

R. Künzer, Spektralanalytische Untersuchungen an den Kanalstrahlen von Aluminium, Schwefel und Chlor. 43 S. Göttingen 1914.

J. C. Mc Lennan and **A. C. Dearle**, On the infra-red emission spectrum of the mercury arc. Phil. Mag. **30**, 683—695, 1915.

J. C. Mc Lennan and **E. Edwards**, On the ultraviolet spectrum of elementary silicon. Phil. Mag. **30**, 482—484, 1915.

J. C. Mc Lennan and **E. Edwards**, On the absorption spectra of mercury, cadmium and zinc vapours. Phil. Mag. **30**, 695—700, 1915.

C. F. Meyer and **R. W. Wood**, A further study of the fluorescence produced by ultra-Schumann rays. Phil. Mag. **30**, 449—459, 1915.

H. Nagaoka, On the widening of spectrum lines by Doppler effect. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **8**, 239—243, 1915.

H. Nagaoka, Fine structure of mercury lines. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **8**, 229—237, 1915.

H. G. Savidge and **J. W. Nicholson**, On the calculation of series in spectra. Phil. Mag. **30**, 563—568, 1915.

J. Stark, Bericht über die Verbreiterung der Spektrallinien. Jahrb. d. Rad. u. El. **12**, 349—440, 1915.

C. Statescu, On the dispersion of carbon dioxide in the infra-red region of the spectrum. Phil. Mag. **30**, 737—743, 1915.

W. M. Thornton, The total radiation from a gaseous explosion. Phil. Mag. **30**, 383—384, 1915.

H. S. Uhler, On Thiele's „phase" in band spectra. Astrophys. Journ. **42**, 72—91, 1915.

T. Volk, Wellenlängennormalen im Ultrarot von Quecksilber, Zink, Cadmium, ultrarote Berylliumlinien. 17 S. Tübingen 1914.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

R. Brunetti, Il fenomeno di Stark-Lo Surdo nell' elio. Lincei Rend. **24,** 719—723, 1915. Cim. **10,** 34—40, 1915.

R. Brunetti, Altre ricerche sul fenomeno di Stark-Lo Surdo nell' elio. Lincei Rend. **24,** 55—59, 1915. Cim. **10,** 41—46, 1915.

J. Chaudier, Recherches expérimentales sur le pouvoir rotatoire magnétique de gaz liquéfiés. Ann. de phys. **2,** 127—141, 1914.

L. Chaumont, Recherches expérimentales sur le phénomène électrooptique de Kerr et sur les méthodes servant à l'étude de la lumière polarisée elliptiquement. Ann. de phys. **4,** 101—206, 1915.

A. Garbasso, Azione simultanea di un campo elettrico e di un campo magnetico sulla riga rossa dello spettro dell' idrogeno. Cim. **9,** 376 bis 381, 1915.

F. Himstedt, Über die absolute elektrooptische Verzögerung und Beschleunigung bei der elektrischen Doppelbrechung. Heidelb. Akad. 1915, 28 S.

A. Lo Surdo, Il campo elettrico nello spazio di Hittorf-Crookes e la scomposizione elettrica delle righe spettrali. Lincei Rend. **23,** 117—122, 1914. Cim. **9,** 368—375, 1915.

E. Perucca, Sull' azione magnetica della luce. Cim. **9,** 290—308, 1915.

L. Tieri, Variazioni della birifrangenza magnetica del ferro colloidale con la temperatura. Lincei Rend. **24,** 330—335, 1915.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

J. Barnes, The high-frequency spectrum of tungsten. Phil. Mag. **30,** 368 bis 370, 1915.

B. Cabrera, The spectrum of *X*-rays. Nature **96,** 144, 1915.

P. Cardani, Emissione ed assorbimento del gas residuo nei tubi del Röntgen, ed emissione dei raggi *X*. Cim. **9,** 271—289, 1915. Lincei Rend. **24,** 105—119, 1915.

P. Cardani, Sul processo per rendere stabile il funziamento dei tubi Röntgen mediante l'assorbimento dell' anidride carbonica. Lincei Rend. **24,** 898—904, 1915.

H. Haga and **F. M. Jaeger,** On the symmetry of the Röntgen-patterns of trigonal and hexagonal crystals, and on normal and abnormal diffraction-images of birefringent crystals in general. Proc. Amsterdam **18,** 542—558, 1915.

H. Haga and **F. M. Jaeger,** On the symmetry of the Röntgen-patterns of rhombic crystals. I. Proc. Amsterdam **18,** 559—571, 1915.

F. v. Hauer u. **P. Koller,** Röntgenogramm von Carborundkristallen. Ztschr. f. Krist. **55,** 260—263, 1915.

P. Ludewig, Das Verhalten der Röntgenröhre im praktischen Röntgenbetriebe. Phys. Ztschr. **16,** 438—450, 1915.

H. Meyer, Über die Ionisation in geschlossenen Gefäßen und die sogenannte durchdringende Strahlung. 79 S. Diss. Erlangen 1914.

E. Rutherford and **J. Barnes,** Efficiency of production of X-rays from a Coolidge tube. Phil. Mag. **30**, 361—367, 1915.

E. Rutherford, J. Barnes and **H. Richardson,** Maximum frequency of the X-rays from a Coolidge tube for different voltages. Phil. Mag. **30**, 339—360, 1915.

G. Shearer, The ionization of hydrogen by X-rays. Phil. Mag. **30**, 644 bis 658, 1915.

J. K. A. Wertheim-Salomonson, Photographische Härtemessung von Röntgenstrahlen. Phys. Ztschr. **16**, 389—391, 1915.

B. Winawer, Über günstige Entladungsform der Röntgenapparate. Phys. Ztschr. **16**, 391—395, 1915.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

E. C. C. Baly, Light absorption and fluorescence. Part III. Phil. Mag. **30**, 368—370, 1915.

N. Bohr, On the quantum theory of radiation and the structure of the atom. Phil. Mag. **30**, 394—415, 1915.

N. P. Mc Clelland, The electron theory in organic chemistry. Phil. Mag. **30**, 665—675, 1915.

A. C. Crehore, Construction of compound molecules with theoretical atoms, especially the systems of growth of the organic compounds of carbon and hydrogen. Phil. Mag. **30**, 613—623, 1915.

K. G. Falk, Some further considerations in the development of the electron conception of valence. Proc. Amer. Phil. Soc. **53**, 25—30, 1914.

H. S. Fry, The electronic conception of positive and negative valences. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2368—2373, 1915.

H. S. Fry, Einige Anwendungen der elektronischen Auffassung positiver und negativer Valenzen. VI. Über die Existenz und die Eigenschaften „freier Radikale". Zschr. f. phys. Chem. **90**, 458—480, 1915.

G. A. Hagemann, Raumerfüllung und Wärme. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 493—495, 1915.

W. D. Harkins and **E. D. Wilson,** Energy relations involved in the formation of complex atoms. Phil. Mag. **30**, 723—734, 1915.

A. Heydweiller, Neutralisationswärme und Quantentheorie. Ann. d. Phys. **48**, 681—692, 1915.

W. P. Jorissen u. **J. A. Vollgraff,** Die Umwandlung der chemischen Elemente. II. Ztschr. f. phys. Chem. **90**, 557—560, 1915.

St. Meyer, Über die Atomvolumenkurve und über den Zusammenhang zwischen Atomvolumen und Radioaktivität. Wien. Ber. **124**, 249 bis 262, 1915.

E. Mohr, Die Baeyersche Spannungstheorie und die Struktur des Diamants. Heidelb. Akad. 1915, 7. Abh., 18 S.

W. A. Noyes and **R. S. Potter,** The valence of nitrogen in ammonium salts. Proc. Amer. Chem. Soc. 53, 18—24, 1914.

W. E. S. Turner and **J. D. Cauwood**, The molecular state of salts in solution. Chem. News **112**, 152, 1915.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

P. Cardani, Emissione ed assorbimento del gas residuo nei tubi del Röntgen ed emissione dei raggi *X*. Cim. **9**, 271—289, 1915.

A. Debierne, Recherches sur les gaz produits par les substances radioactives. Décomposition de l'eau. Ann. de phys. **2**, 97—127, 1914.

E. Mämpel, Über die Zerstäubung scheibenförmiger Eisenkathoden unter konstanten Verhältnissen im sehr hohen Vakuum. 19 S. Diss. Halle 1914.

W. M. Thornton, The reaction between gas and pole in the electrical ignition of gaseous mixtures. Proc. Roy. Soc. **92**, 9—22, 1915.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

F. M. Frederiksen, Electrochemical synthesis of phenyl-hydroxylamine. Journ. phys. chem. **19**, 696—701, 1915.

A. Mazzucchelli, Sulla deposizione catodica dei metalli in presenza di basi organiche. I. Zinco. Lincei Rend. **23**, 503—508, 1914.

B. L. Vanzetti, Elettrolisi di acidi organici bicarbosilici: acido acetilenbicarbonico. Lincei Rend. **24**, 611—615, 1915.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

G. Ciamician e **P. Silber**, Azioni chimiche della luce. Nota XXX. Lincei Rend. **24**. 17—21, 1915. Nota XXXI. Lincei Rend. **24**, 90—96, 1915. Nota XXXII. Lincei Rend. **24**, 96—98, 1915.

W. Dux, Photochemische Kinetik des Knallgases. 45 S. Hannover 1913.

J. M. Eder, Über farbenempfindliche Platten zur Spektrumphotographie im Infrarot, Rot, Gelb und Grün. Wien. Ber. **124**, 231—240, 1915.

R. de Fazi, Azione della luce su benzofenone ed acido butirrico. Lincei Rend. **24**, 942—945, 1915.

B. Foresti, La fototropia nelle soluzioni. Lincei Rend. **23**, 270—276, 1914.

P. Gödrich, Beiträge zur Chemie der Asphalte mit besonderer Berücksichtigung ihrer photochemischen Eigenschaften. Wien. Ber. **124**, 193 bis 206, 1915.

S. C. Lind, Die Umwandlung strahlender Energie in chemische Energie. Le Rad. **11**, 108—111, 1914.

H. Nordenson, Die Bedeutung des Lichtes für die Stabilität kolloider Lösungen. Ztschr. f. phys. Chem. **90**, 603—627, 1915.

M. Padoa e **T. Minganti**, Sulla variabilità dei coefficienti di temperatura di reazioni fotochimiche con la luce monocromatiche. Lincei Rend. **24**, 828—835, 1915.

M. Padoa e **A. Zazzaroni**, Sulla velocità delle trasformazioni fototropiche

ed i loro coefficienti di temperatura con luci monocromatiche. Lincei Rend. **24**, 828—835, 1915.

J. Pougnet, Action des rayons ultraviolets sur le chlorure mercurique dissous et sur quelques sels de mercure. C. R. **161**, 348—351, 1915.

E. Sernagiotto, Sul prodotto di isomerizzazione del carvone alla luce. Carvoncanfora. Lincei Rend. **23**, 70—75, 1914.

E. Sernagiotto, Autossidazioni alla luce nella serie dei terpeni. Lincei Rend. **24**, 850—854, 1065—1067, 1915.

G. Trümpler, Beiträge zur Theorie der Urano-Uranylsulfatketten. Ztschr. f. phys. Chem. **90**, 385—457, 1915.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

W. D. Harkins und **E. D. Wilson**, Energy relations involved in the formation of complex atoms. Phil. Mag. **30**, 723—724, 1915.

W. P. Jorissen u. **J. A. Vollgraff**, Die Umwandlung der chemischen Elemente. II. Ztschr. f. phys. Chem. **90**, 557—560, 1915.

F. A. Lindemann, Note on the relation between the life of radioactive substances and the range of the rays emitted. Phil. Mag. **30**, 560 bis 563, 1915.

St. Meyer, Über die Atomvolumenkurve und über den Zusammenhang zwischen Atomvolumen und Radioaktivität. Wien. Ber. **124**, 249—262, 1915.

J. Moran, A comparison of radium standard solutions. Phil. Mag. **30**, 660 bis 664, 1915.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

R. W. Lawson, Versuche über die von den α-Strahlen des Polariums in Luft und Wasserstoff erzeugte Ionisation. Wien. Ber. **124**, 637—671, 1915.

A. B. Wood, The velocities of the α-particles from thorium active deposit. Phil. Mag. **30**, 702—710, 1915.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

G. v. Hevesy, Über den Austausch der Atome zwischen festen und flüssigen Phasen. Wien. Ber. **124**, 131—139, 1915.

G. v. Hevesy u. **F. Paneth**, Über galvanische Ketten aus Blei-Isotopen. Wien. Ber. **124**, 381—389, 1915.

R. W. Lawson, Über die Existenz einer Polonium-Wasserstoffverbindung. Wien. Ber. **124**, 509—516, 1915.

St. Loria, Über die Verdampfung des *ThB* und *ThC*. Wien. Ber. 124, 567—575, 1915.

A. B. Wood, Volatilisation of extremely thin radioactive deposits. Proc. Roy. Soc. 91, 543—560, 1915.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

H. Meyer, Über die Ionisation in geschlossenen Gefäßen und die sogenannte durchdringende Strahlung. 70 S. Diss. Erlangen 1914.

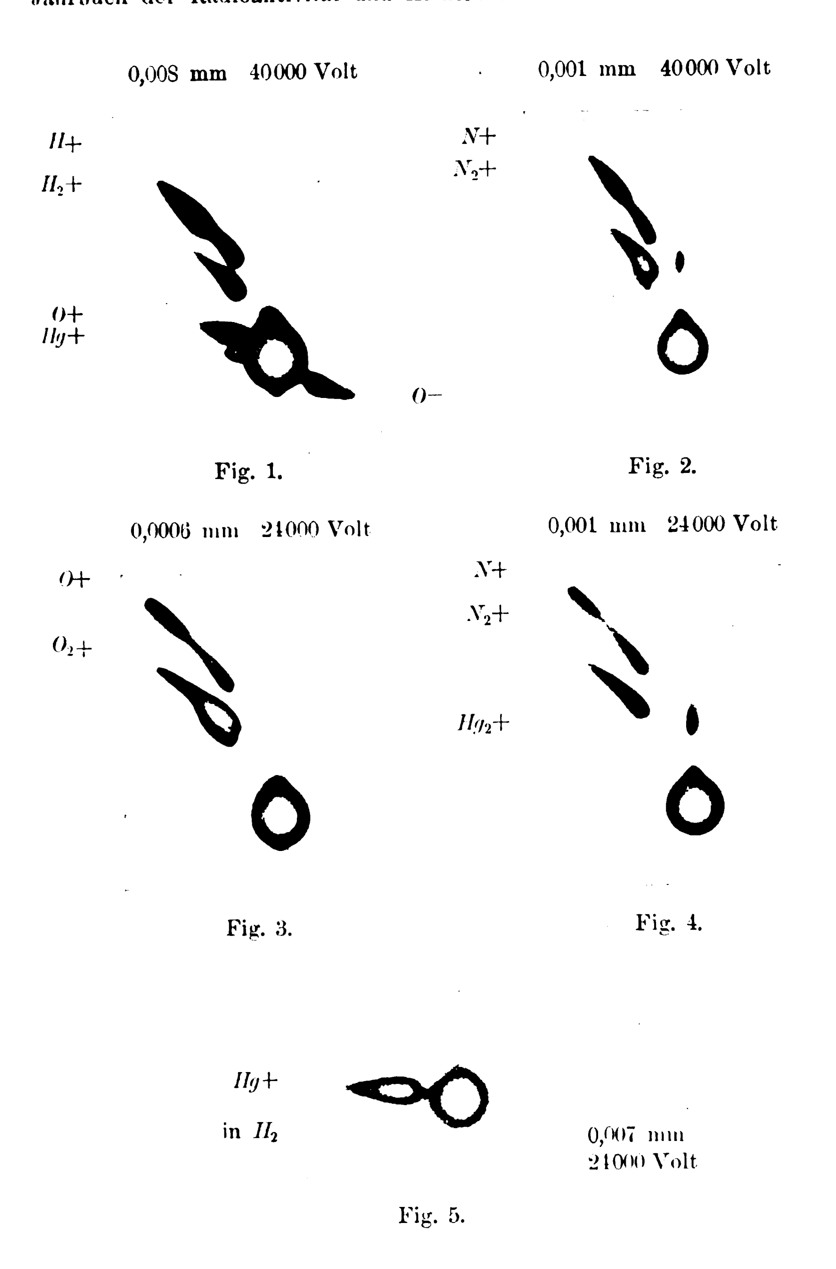


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

T. Retschinsky, Bericht über die elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen. (1910–1915.)

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.



Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

13. Band. Jahr 1916. Heft 2.

Berichte.

Bericht über Elektrizitätsleitung und Lichtemission metalldampfhaltiger Flammen.

Von **A. Becker.**

(Mit 14 Figuren.)

Beobachtungen über das elektrische Verhalten von Flammen sind so alt wie die Untersuchungen der elektrischen Erscheinungen überhaupt. Der ursprünglich naturgemäß langsamen Entwicklung der Kenntnis elektrischer Vorgänge entspricht denn auch der durchaus fragmentarische Charakter der älteren Kenntnisse über Flammen, und die im Jahre 1869 von Hittorf über die Elektrizitätsleitung durch Gase gemachte Aussage — „der dunkelste Teil der heutigen Elektrizitätslehre ist unstreitig der Vorgang, durch welchen in den gasförmigen Körpern die Fortpflanzung des Stromes vermittelt wird“ — trifft zu dieser Zeit

noch ganz besonders auf die Flammenleitung zu. Zwar hat die experimentelle Untersuchung schon frühzeitig, namentlich seitdem die entleuchtete Bunsenflamme zur Verfügung stand, eine Reihe dauernd wertvoller Feststellungen erbracht[1]), wenn auch die Vorbedingungen für eine zutreffende Deutung erst in späterer Zeit gegeben waren.

Wurde die Flammenleitung ursprünglich mit derjenigen der Metalle, dann lange Zeit mit scheinbarem Erfolg mit derjenigen der Elektrolyte in Parallele gestellt, so waren einwandsfreie theoretische Vorstellungen erst auf der Grundlage der durch das Studium der Gasentladungen gewonnenen näheren Kenntnis der Vorgänge in leitenden Gasen möglich. Der in der Literatur vielfach fühlbare Mangel sowohl einer präzisen Formulierung als der genügenden Ausnutzung dieser Kenntnis trat allerdings auch noch in neuerer Zeit der Gewinnung eines klaren Gesamtbildes erschwerend entgegen, sofern er in einer Reihe experimenteller Untersuchungen die Wahl ungünstiger Versuchsbedingungen verschuldete und damit bei der großen Zahl der die Flammenvorgänge beeinflussenden Faktoren eine zutreffende Auswertung der Ergebnisse verhinderte.

Maßgebend für das Verständnis der elektrischen Flammenvorgänge war die von Lenard gewonnene Erkenntnis: 1. daß für die Flammenleitung elektrolytische Vorgänge nicht in Betracht kommen, sondern ein Parallelismus mit der ebenfalls zuerst von ihm zutreffend in ihrem Mechanismus erkannten Leitung gewöhnlicher Gase besteht, 2. daß der Träger der negativen Elektrizität in Flammen das Elektron ist, 3. daß ein ständiger Wechsel im Zustand des positiven Trägers zwischen dem positiv geladenen und durch Wiederaufnahme eines Elektrons neutralisierten Zustand besteht. Durch weitere Hinzunahme der Vorstellung der Nähewirkung als Ursache der Elektronenbefreiung im Metalldampf gelang es Lenard, auf der genannten Grundlage ein einheitliches Gesamtbild der elektrischen Vorgänge in Metallflammen zu entwickeln, das, gestützt auf die experimentelle Untersuchung der Trägereigenschaften und Atomzustände, auch in quantitativer Hinsicht den zahlreichen Ergebnissen der Beobachtung gerecht zu werden vermag.

Es war die Hauptabsicht des gegenwärtigen Berichts, diese zum Nachteil des Fortschritts bisher, wie erwähnt, nicht genügend genutzte Kenntnis in den Vordergrund treten zu lassen; doch sollte gleichzeitig auch die Gesamtliteratur des Gegenstands zur Geltung kommen.

---

1) Was den Ref. veranlaßt hat, den Bericht mit einem Überblick über die wesentlichen Wege und Ergebnisse der älteren Beobachtung zu beginnen.

Für das Verständnis des Mechanismus der Lichtemission war der Nachweis des Zusammenhangs der Emission der einzelnen Serien mit den zuvor untersuchten einzelnen Zuständen des Metallatoms grundlegend, während andrerseits der Nachweis reiner Temperaturstrahlung der Metalldämpfe in Flammen neue Möglichkeiten zu quantitativer Prüfung und Vervollständigung des auf der erstgenannten Erkenntnis aufgebauten Bildes lieferte. Von dem mehr als bisher anzustrebenden Zusammenwirken elektrischer und optischer Vorstellungen wird künftig eine wesentliche Vertiefung der Kenntnis der Lichtemission zu erwarten sein.

Literaturverzeichnis[1]).

Zu A, B und C.

1. Erman, Gilb. Ann. **11**, 150—168, 1802; **22**, 14—50, 1806.
2. Pouillet, Ann. Chim. Phys. **35**, 401, 1827 und Pogg. Ann. **11**, 417—437, 1827.
3. E. Becquerel, Über die Elektrizität, welche Metalldrähte bei Eintauchung in eine Flamme erhalten. Ann. Chim. Phys. **36**, 328, 1827 und Pogg. Ann. **11**, 437—442, 1827.
4. Th. Andrews, Über das Vermögen gewisser Flammen und erhitzter Luft zur Elektrizitätsleitung. Phil. Mag. (3) **9**, 176, 1838 und Pogg. Ann. **43**, 310—328, 1838.
5. P. Riess, Pogg. Ann. **61**, 545—569, 1844; **71**, 568—572, 1847; **73**, 307—313, 1848; **74**, 580—582, 1848.
6. R. van Rees, Pogg. Ann. **73**, 41—60, 1848; **74**, 379—381, 1848.
7. W. Hankel, Mitteilung einiger Versuche über die Elektrizität der Flamme und die hierdurch erzeugten elektrischen Ströme. Pogg. Ann. **81**, 213—235, 1850.
8. H. Buff, Lieb. Ann. **80**, 1, 1851; **90**, 1—15, 1854.
9. W. Hankel, Über das Verhalten der Weingeistflamme in elektrischer Beziehung. Pogg. Ann. **108**, 146—153, 1859; Abh. K. Sächs. Ges. d. Wiss. **7**, 1—79, 1861.

---

1) Es sind hier diejenigen Originalarbeiten verzeichnet, deren wesentlicher Inhalt sich auf den Gegenstand des gegenwärtigen Berichts bezieht, während die nur indirekt hierher gehörige Fragen behandelnden Arbeiten in Fußnoten angemerkt sind. — Genügend vollständige, namentlich die deutsche Literatur ausreichend berücksichtigende neuere zusammenfassende Bearbeitungen des Gegenstandes fehlten bisher gänzlich. Auch die jüngste englische Bearbeitung des Gegenstandes von H. A. Wilson (Die elektr. Eigenschaften von Flammen und glühenden festen Körpern, London 1912) entspricht in genannter Hinsicht nicht dem Stand der damaligen Kenntnis. Dasselbe gilt von dem kleinen Kapitel über Flammenleitung in der 6. Aufl. 1914 des Lehrbuchs der Elektrochemie von Le Blanc.

10. W. Hittorf, Über die Elektrizitätsleitung der Gase. Pogg. Ann. **136**, 225—234, 1869; Jubelband 430—445, 1874.
11. M. Neyreneuf, Wirkung der Elektrizität auf Flammen, feste Körper und Gase. Ann. Chim. Phys. (5) **2**, 473—514, 1874.
12. F. Braun, Über die unipolare Elektrizitätsleitung durch Gasschichten von verschiedener Leitungsfähigkeit. Pogg. Ann. **154**, 481—507, 1875.
13. H. Herwig, Über die sogenannte Unipolarität der Flammenleitung und über wirklich unipolare elektrische Erscheinungen. Wied. Ann. **1**, 516—544, 1877.
14. E. Hoppe, Über den Leitungswiderstand von Flammen gegen den galvanischen Strom. Wied. Ann. **2**, 83—94, 1877.
15. W. Holtz, Zum elektrischen Verhalten der Flamme. Carls Rep. **17**, 69—94, 1881.
16. J. Elster u. H. Geitel, Über die Elektrizität der Flamme. Wied. Ann. **16**, 193—222, 1882.
17. W. Giese, Experimentelle Beiträge zur Kenntnis vom elektrischen Leitungsvermögen der Flammengase. Wied. Ann. **17**, 1—41, 236—257, 519—550, 1882.
18. J. Elster u. H. Geitel, Über die unipolare Leitung erhitzter Gase. Wied. Ann. **26**, 1—9, 1885.
19. W. Giese, Grundzüge einer einheitlichen Theorie der Elektrizitätsleitung. Wied. Ann. **37**, 576—609, 1889.
20. W. Giese, Experimentelle Beiträge zur Kenntnis vom elektrischen Leitungsvermögen der Flammengase. Wied. Ann. **38**, 403—427, 1889.
21. A. de Hemptinne, Über die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase. Zeitschr. phys. Chem. **12**, 244—274, 1893.

---

22. S. Arrhenius, Über die Leitung von Elektrizität durch heiße Salzdämpfe. Bihang Stockholm. Akad. 8. Okt. 1890; Wien. Ber. II, **99**, 731, 1890 und Wied. Ann. **42**, 18—76, 1891.
23. J. A. Mc Clelland, Über die Leitfähigkeit der heißen Gase von Flammen. Phil. Mag. (5) **46**, 29—42, 1898.
24. A. Smithells, H. M. Dawson und H. A. Wilson, Die elektrische Leitfähigkeit und Lichtemission metalldampfhaltiger Flammen. Proc. Roy. Soc. A **64**, 142—148, 1899; Phil. Trans. **193**, 89—128, 1900; Zeitschr. phys. Chem. **32**, 303—320, 1900.
25. H. A. Wilson, Über die elektrische Leitfähigkeit von Flammen, welche Salzdämpfe enthalten. Proc. Roy. Soc. A **65**, 120—123, 1889; Phil. Trans. **192**, 499—528, 1899; Phys. Zeitschr. **1**, 387—391, 1900.
26. E. Warburg, Über die Spitzenentladung. Ann. d. Phys. **2**, 301—305, 1900.
27. E. Marx, Über den Potentialfall und die Dissoziation in Flammengasen. Ann. d. Phys. **2**, 768—797, 1900.
28. E. Marx, Über das Hallsche Phänomen in Flammengasen. Ann. d. Phys. **2**, 798—834, 1900; Phys. Zeitschr. **1**, 374—376, 1900.

29. G. Moreau, Über die Geschwindigkeit der Ionen einer Salzflamme. C. R. **134**, 1575—1577, 1902.
30. P. Lenard, Über die Elektrizitätsleitung in Flammen. Ann. d. Phys. **9**, 642—650, 1902.
31. G. Moreau, Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit von Flammen. C. R. **135**, 898—900, 1326—1328, 1902; Ann. Chim. Phys. (7) **30**, 5—42, 1903; Journ. de Phys. (4) **2**, 558—569, 1903.
32. H. Starke, Über den Potentialverlauf bei der Elektrizitätsleitung durch Gase, insbesondere der Flammenleitung. Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 364—376, 1903.
33. H. Starke, Über die unipolare Leitung in Gasen. Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 377—380, 1903.
34. E. Marx, Zur Kenntnis der Flammenleitung. Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 441—454, 1903.
35. F. L. Tufts, Die Erscheinung der Ionisation in Flammen. Phys. Zeitschr. **5**, 76—81, 1904.
36. J. Stark, Theoretische Bemerkungen zur Ionisation in Flammen. Phys. Zeitschr. **5**, 83—87, 1904.
37. F. L. Tufts, Bemerkung über den Einfluß glühender Körper in Flammen auf die Ionisation. Phys. Zeitschr. **5**, 158—159, 1904.
38. F. L. Tufts u. J. Stark, Die elektrische Strömung in Flammen zwischen nahen Elektroden. Phys. Zeitschr. **5**, 248—254, 1904.
39. H. Starke, Über die Elektrizitätsleitung in der Flamme. Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 33—43, 1904.
40. E. Marx, Bemerkung hierzu. Ibid. 121—126.
41. E. Marx, Über die Flammenleitung (Bemerkung zu [36]). Phys. Zeitschr. **5**, 298—300, 1904.
42. P. Lenard, Über die Lichtemissionen der Alkalimetalldämpfe und Salze, und über die Zentren dieser Emissionen. Ann. d. Phys. **17**, 197—247, 1905.
43. H. A. Wilson, Die elektrische Leitfähigkeit von Flammen. Phil. Mag. (6) **10**, 476—485, 1905.
44. J. F. Davidson, Bemerkungen über die elektrische Leitfähigkeit von Flammen. Phys. Zeitschr. **7**, 108—112, 1906.
45. E. Marx, Bemerkung hierzu. Ibid. 228.
46. H. A. Wilson u. E. Gold, Über die elektrische Leitfähigkeit salzdampfhaltiger Flammen für rasche Wechselströme. Phil. Mag. (6) **11**, 484—505, 1906.
47. E. Gold, Die Geschwindigkeit der negativen Ionen in Flammen. Proc. Roy. Soc. A **79**, 43—66, 1907.
48. M. de Broglie, Über eine neue Eigenschaft der von Flammen ausgehenden Gase. C. R. **144**, 563 u. 1153, 1907.
49. M. de Broglie, Untersuchungen über die elektrisierten Zentren geringer Beweglichkeit in den Gasen. Ann. Chim. Phys. (8) **16**, 5—69, 1909; C. R. **150**, 1425, 1910; C. R. **151**, 67—68, 1910.
50. U. Gouttefangeas, Über die Elektrizitätsleitung der Salzflammen. Ann. Chim. Phys. (8) **17**, 515—525, 1909.

51. G. Moreau, Untersuchungen über die Masse und Ladung des negativen Ions einer Flamme und über die Diffusion durch feste Körper. Ann. Chim. Phys. (8) **18**, 433—465, 1909.
52. H. A. Wilson, Die Wirkung eines magnetischen Feldes auf die elektrische Leitfähigkeit der Flamme. Proc. Roy. Soc. A **82**, 595—598, 1909.
53. A. Becker, Über die Diffusion leuchtender Metalldämpfe in Flammen und über die Lichtemissionszentren dieser Dämpfe. Heidelb. Akad. d. Wiss. 7. Abh. 1911.
54. J. Franck u. P. Pringsheim, Über das elektrische und optische Verhalten der Chlorflamme. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 328—334, 1911.
55. G. Ebert, Über die positiven Träger einer mit Metallsalzen gefärbten Flamme. Diss. Heidelberg 1911.
56. H. A. Wilson, Die Geschwindigkeit der Ionen der Alkalisalzdämpfe in Flammen. Phil. Mag. (6) **21**, 711—718, 1911.
57. S. G. Lusby, Die Beweglichkeit des positiven Ions in Flammen. Proc. Cambr. Soc. **17**, 26, 1911; Phil. Mag. (6) **22**, 775—791, 1911.
58. E. N. da C. Andrade, Über Wesen und Geschwindigkeit metallischer Träger in Flammen. Diss. Heidelberg 1911; übersetzt in Phil. Mag. (6) **23**, 865—884, 1912 und Phil. Mag. (6) **24**, 15—36, 1912.
59. P. Lenard, Über die Elektrizitätsleitung und Lichtemission metallhaltiger Flammen. Heidelb. Akad. d. Wiss. 34. Abh. 1911.
60. G. Moreau, Elektrische Leitfähigkeit der Flammen und korpuskulare Strahlung. Ann. Chim. Phys. (8) **24**, 289—314, 1911.
61. H. A. Wilson, Über die Diffusion von Alkalisalzdämpfen in Flammen. Phil. Mag. (6) **24**, 118—125, 1912.
62. A. Becker, Bemerkung über die Diffusion der Alkalisalzdämpfe in Flammen und über die Messung der Flammengeschwindigkeit. Phil. Mag. (6) **24**, 707—708, 1912.
63. G. Moreau, Untersuchungen über die Masse und Beweglichkeit des positiven Ions einer Flamme. Ann. Chim. Phys. (8) **27**, 543—559, 1912.
64. P. Lenard, Über Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger, I. Ann. d. Phys. **40**, 393—437, 1913.
65. P. Lenard, Über Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen. Heidelb. Akad. d. Wiss. 1. Abh. 1913.
66. P. Lenard, Über Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger, II. Ann. d. Phys. **41**, 53—98, 1913.
67. P. Lenard, Über Elektronen und Metallatome in Flammen. Heidelb. Akad. d. Wiss. 17. Abh. 1914.
68. E. Wilckens, Über Wanderungsgeschwindigkeit von positiven Trägern und Elektronen in der Flamme. Diss. Heidelberg 1914.

Zu D und E.

69. G. Kirchhoff u. R. Bunsen, Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen. Pogg. Ann. **110**, 161—189, 1860 u. **113**, 337—381, 1861.
70. A. Mitscherlich, Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **116**, 499—507, 1862; **121**, 459—488, 1864.

71. A. Gouy, Photometrische Untersuchungen über die gefärbten Flammen. Ann. Chim. Phys. (5) **18**, 5—101, 1879; auch C. R. **85**, 70—72 u. 439—442, 1877; C. R. **86**, 878—880 u. 1078—1080, 1878; C. R. **88**, 418—421, 1879; Journ. d. Phys. **9**, 19—27, 1880; C. R. **154**, 1764, 1912.
72. R. Bunsen, Flammenreaktionen. 2. Aufl. Heidelb. 1886.
73. W. Michelson, Über die normale Entzündungsgeschwindigkeit explosiver Gasgemische. Wied. Ann. **37**, 1—24, 1889.
74. E. Wiedemann, Zur Mechanik des Leuchtens. Wied. Ann. **37**, 177—248, 1889.
75. E. Pringsheim, Das Kirchhoffsche Gesetz und die Strahlung der Gase. Wied. Ann. **45**, 428—459, 1892; **49**, 347—365, 1893.
76. F. Paschen, Über die Emission erhitzter Gase. Wied. Ann. **50**, 409—443, 1893; **52**, 209—237, 1894.
77. A. Smithells, Über die Lumineszenz der Gase. Phil. Mag. (5) **37**, 245—259, 1894; **39**, 122—133, 1895.
78. W. J. Waggener, Über die Messung von Flammentemperaturen durch Thermoelemente, insbesondere über die Temperaturen im Bunsenschen Blaubrenner. Wied. Ann. **58**, 579—594, 1896.
79. F. Berkenbusch, Zur Messung von Flammentemperaturen durch Thermoelemente, insbesondere über die Temperatur der Bunsenflamme. Wied. Ann. **67**, 649—667, 1899.
80. W. Schuler, Versuche über die Empfindlichkeit der spektralanalytischen Reaktionen. Ann. d. Phys. **5**, 931—942, 1901.
81. C. de Watteville, Über die Flammenspektren. C. R. **135**, 1329—1332, 1902; **138**, 346, 1904.
82. H. Mache, Zur Physik der Flamme. Ann. d. Phys. **10**, 408—418, 1903.
83. P. Lenard, Über den elektrischen Bogen und die Spektren der Metalle. Ann. d. Phys. **11**, 636—650, 1903.
84. C. Féry, Über die Temperatur der Flammen. C. R. **137**, 909, 1903.
85. J. Stscheglayew, Über die Absorption des Lichtes in den mit Metalldampf gefärbten Flammen. Ann. d. Phys. **12**, 579—590, 1903.
86. J. Stark, Über die Entstehung der elektrischen Gasspektra. Ann. d. Phys. **14**, 506—538, 1904.
87. E. Riecke u. J. Stark, Wanderung von Metallionen im Glimmstrom in freier Luft; Demonstrationsversuche. Phys. Zeitschr. **5**, 537—538, 1904.
88. F. L. Tufts, Die Beziehung zwischen Leuchten und elektrischer Leitfähigkeit in Flammen. Phys. Zeitschr. **5**, 157—158, 1904.
89. P. Lenard, Über die Lichtemissionen der Alkalimetalldämpfe und Salze, und über die Zentren dieser Emissionen. Ann. d. Phys. **17**, 197—247, 1905.
90. F. Kurlbaum u. G. Schulze, Temperatur nichtleuchtender, mit Metallsalzen gefärbter Flammen. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 239—247, 1906.
91. C. Fredenhagen, Spektralanalytische Studien. Ann. d. Phys. **20**, 133—173, 1906.
92. C. Fredenhagen, Über die Emissionsursache der Bunsenflammenspektren. Phys. Zeitschr. **8**, 404—407 u. 729—737, 1907; auch Phys. Zeitschr. **8**, 927—929, 1907; Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 393, 1907.

93. F. Leder, Über die absolute Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Grund der Alkalimetallspektren, über die Strahlung der Hefnerlampe und des Osmiums. Diss. Kiel u. Ann. d. Phys. **24**, 305—325, 1907.
94. L. Geiger, Über die Begleiterscheinung des inversen longitudinalen Zeemaneffekts. Ann. d. Phys. **23**, 758—794, 1907.
95. H. Mache, Zur Physik der Flamme. Ann. d. Phys. **24**, 527—552, 1907.
96. A. Becker, Über die innere Reibung und Dichte der Bunsenflamme. Ann. d. Phys. **24**, 823—862, 1907.
97. H. Kayser, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5**, 181—183, 1907; **6**, 68, 1908.
98. L. Puccianti, Nuov. Cim. (5) **14**, 218—223, 1907; **19**, 397—410, 1910.
99. J. Stark, Über die Lichtemission im Bandenspektrum. Ann. d. Phys. **29**, 316—330, 1909.
100. H. Schmidt, Prüfung der Strahlungsgesetze der Bunsenflamme. Diss. Berlin 1909 u. Ann. d. Phys. **29**, 971—1028, 1909; Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 87—102, 1909.
101. St. Loria, Quantitative Bestimmung der anormalen Dispersion des Lichtes in gesättigtem, nicht leuchtendem Natriumdampf von der Temperatur 385° C. Ann. d. Phys. **30**, 240—256, 1909.
102. E. Bauer, Über die Strahlung und Temperatur der Flammen. Le Radium **6**, 110—116 u. 360—362, 1909; Thèses Paris 1912.
103. E. Beckmann u. P. Waentig, Photometrische Messungen an der gefärbten Bunsenflamme. Zeitschr. phys. Chem. **68**, 385—439, 1910.
104. G. E. Gibson, Über eine monochromatische Temperaturstrahlung des Thalliumdampfes. Diss. Breslau 1911 u. Phys. Zeitschr. **12**, 1145—1148, 1911.
105. P. Lenard [59].
106. E. N. da C. Andrade, Über eine neue Methode, die Flammengeschwindigkeit zu bestimmen. Ann. d. Phys. **37**, 380—385, 1912.
107. Hj. V. Brotherus, Experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Spektrallinien D_1 und D_2. Ann. d. Phys. **38**, 397—433, 1912.
108. D. Roschdestwensky, Anomale Dispersion im Natriumdampf. Ann. d. Phys. **39**, 307—345, 1912.
109. K. Iwanow, Untersuchung der Emission der D-Linien bei verschiedenen Natriumverbindungen. Eine neue Bestimmung der optischen Parameter der D_1-Linie. Phys. Zeitschr. **13**, 1112—1118 u. 1119—1123, 1912.
110. E. Pringsheim, Zur Theorie der Lumineszenz. Jahresb. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur 1912; auch Scientia **13**, 188, 1913.
111. O. Oldenberg, Spektroheliographische Untersuchungen am Lichtbogen. Diss. Göttingen, 47 S., 1913.
112. E. Beckmann u. H. Lindner, Über gefärbte Bunsenflammen. Zeitschr. phys. Chem. **82**, 641—656, 1913.
113. R. Ladenburg u. F. Reiche, Über selektive Absorption. Ann. d. Phys. **42**, 181—209, 1913.
114. H. Kohn, Über das Wesen der Emission der in Flammen leuchtenden Metalldämpfe. Diss. Breslau 1913 u. Ann. d. Phys. **44**, 749—782, 1914.

115. H. Zahn, Über die von einem Atom in Spektrallinien ausgesandte Energie. Schrift. d. Nat. Vereins Schleswig-Holstein **15**, 328—359, 1913; **16**, 165—169, 1914; Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1203—1214, 1913.
116. Chr. Füchtbauer u. C. Schell, Methoden zur quantitativen Untersuchung von Absorptionslinien, speziell der Natriumlinien. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 974—981, 1913.
117. Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, Über Maximalintensität, Dämpfung und wahre Intensitätsverteilung von Serienlinien in Absorption. Ann. d. Phys. **43**, 96—134, 1914; auch Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 982—991, 1913.
118. R. Ladenburg, Über die Zahl der an der Emission von Spektrallinien beteiligten Atome. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 765—779, 1914.
119. H. M. Hansen, Über die Begleiterscheinungen des inversen Zeemaneffekts (die longitudinale zirkulare und transversale lineare Doppelbrechung) zwischen den Komponenten einer zerlegten Absorptionslinie. Ann. d. Phys. **43**, 169—248, 1914.
120. P. Lenard [67].
121. J. Kramsztyk, Über die räumliche Verteilung der Lichtemission im elektrischen Bogen und Funken. Diss. Heidelb. 1914; Ann. d. Phys. **48**, 375—409, 1915.
122. H. Senftleben, Über die Zahl der Emissionszentren der in Flammen leuchtenden Metalldämpfe und die Beziehungen dieser Zahl zur Helligkeit der ausgesandten Spektrallinien. Diss. Breslau 1915.

A. Experimentelle Untersuchungen der Elektrizitätsleitung [1]).

Ältere orientierende Beobachtungen [2]).

Erste Beobachtungen über das elektrische Verhalten von Flammen finden sich bei W. Gilbert [3]) zusammengestellt, der fand, daß elektrisierte Körper Flammen nicht anziehen und daß auch die Anziehung anderer Körper durch die Flamme nicht hindurchgeht. Als Ursache

1) Wir fassen unter dieser Bezeichnung das Gesamtgebiet der elektrischen Vorgänge (außerhalb des Atoms) in Flammen zusammen.

2) Mehr oder weniger ausführliche Zusammenfassungen der älteren Literatur finden sich bereits bei P. Riess [5]; W. Holtz [15]; G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität IV, 2. Abt., 870—897, 1885; A. de Hemptinne [21]; J. J. Thomson, Neuere Untersuchungen über Elektrizität und Magnetismus, 1893; Elektrizitätsleitung durch Gase, 1903 u. 1906; J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, 1902. Unsere gegenwärtige zusammenfassende Betrachtung unterscheidet sich von ihnen wesentlich durch ihren anderen, der neuesten Kenntnis entsprechenden Gesichtspunkt, der das gegenwärtig noch Wesentliche von dem Unwesentlichen schärfer trennen und dadurch den Zusammenhang mit der neueren Forschung präzisieren läßt.

3) Gilberti tractatus de magnete lib. II cap. II, London 1600.

erkennt die Florentiner Akademie[1]) die Eigenschaft der Flammen, die elektrische Ladung eines genäherten Körpers zu zerstören. Daß diese Wirkung auf eine Fortleitung der Ladung zurückzuführen ist, zeigen die Beobachtungen von Winkler[2]) und Waitz[3]), wonach geladene Körper in der Nähe einer Flamme ihre Ladung verlieren und andere benachbarte Körper sie aufnehmen. Später beobachteten Bennet[4]) und Volta[5]) nahe gleichzeitig die Aufladung eines mit einer isolierten Flamme verbundenen Elektroskopes in der Nähe eines geladenen Körpers und benutzten die Erscheinung zur Erforschung der atmosphärischen Elektrizität (Flammenkollektor). Volta deutet diese Wirkung der Flamme als Spitzenwirkung, nimmt dann aber auch Leitfähigkeit der Flammengase an, ohne damit aber zutreffende Vorstellungen zu verbinden. Die erste Deutung vertritt späterhin auch Riess [5], während van Rees [6] ihm widerspricht und die entladende Wirkung der Flamme als Folge von Konvektion geladener Kohlenpartikel (bei leuchtenden Flammen) oder durch Hitze leitend gewordenen Wasserdampfs (bei nicht leuchtenden Flammen) ansieht.

Im Jahre 1802 zeigte Erman [1], daß die Flammen auch für galvanische Elektrizität wie ein Leiter wirken. Hierbei machte er die wichtige Beobachtung, daß die Ableitung negativer Elektrizität durch Flammen, in die die Zuleitungsdrähte eingeführt werden, wenn überhaupt[6]), wesentlich schwerer erfolgt als diejenige der positiven Elektrizität, und entdeckte damit die Erscheinung der unipolaren Flammenleitung, die in der Folgezeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden ist. Zunächst wies E. Becquerel [3] auf den Einfluß der Elektroden hin, indem er mit Benutzung der Davyschen Glühlampe[7]) zeigte, daß die Erscheinung der unipolaren Ableitung der Elektrizität in dem von Erman beobachteten Sinne schon durch einen glühenden Draht allein ohne Gegenwart einer Flamme hervorgerufen werden kann.

1) Saggi di naturali esperienze fatte nell' accademia del Cimento, Firenze 1667.

2) Winkler, Gedanken von der Elektrizität, Leipzig 1744.

3) Waitz, Abhandl. von der Elektrizität, Berlin 1745.

4) Bennet, Phil. Trans. 1787, 288.

5) Volta, Meteorol. Brief an Lichtenberg, 1787.

6) Nach Ermans Versuchen, die nach seiner Beschreibung leider keiner kritischen Betrachtung zugänglich sind, würde „die Flamme des Weingeistes, wenn man sie als Mittelglied zur Schließung eines Kreises nimmt, den negativen Effekt isolieren, für den positiven Effekt leitend sein". Daß für ersteren keine völlige Isolation besteht, zeigte zuerst Andrews.

7) Über Alkohol glühender Platindraht ohne Flamme.

Die bisher meist mit der Alkoholflamme angestellten Versuche dehnte Andrews [4] auf die Flamme der Holzkohle und der Argandlampe aus und fand auch in den Verbrennungsgasen der letzteren unipolare Leitung (mit allerdings glühenden Elektroden). Zu näheren Vorstellungen über den Einfluß der Elektroden führten die ausgedehnten systematischen Versuche Hankels [7, 9], die zeigten, daß der durch eine Alkoholflamme hindurchgehende Strom einer Batterie immer in derjenigen Richtung den größeren Wert besitzt, für welche die Kathode die größere Elektrode ist. An der negativen Elektrode findet der Strom darnach offenbar einen besonders großen Widerstand, der durch Vergrößerung ihrer Oberfläche, infolge „dichterer Berührung mit der Flamme" nach Hankels Auffassung, verringert werden kann. Ein wichtiges Ergebnis ist die weitere Beobachtung einer Zunahme des kathodischen Widerstands mit der Höhe der an den Elektroden angelegten Gesamtspannung.

Während diese Versuche die Bedeutung der Elektroden für das Verständnis der Vorgänge in Flammen betonen, weisen Beobachtungen über den Einfluß elektrostatischer Felder auf die Gestalt der Flammen auf besondere elektrische Eigenschaften der von Elektroden freien Flammen hin. Nachdem schon Brande[1]) eine schwache Anziehung von Flammen durch negativ geladene Körper beobachtet hatte, haben spätere Versuche von Neyreneuf [11], Bleekrode[2]) und Holtz [15] übereinstimmend gezeigt, daß im allgemeinen die äußeren Teile einer Flamme im elektrischen Felde nach der negativen, die inneren Teile schwach nach der positiven Elektrode hin abgelenkt werden. Die Flammen besitzen hiernach offenbar Eigenelektrizität mit einem Überschuß von positiver Ladung in den äußeren, von negativer Elektrizität in den inneren Teilen, wie dies schon frühzeitig Pouillet [2] auf Grund besonderer Versuche mit Metallspiralen, die er um die Flamme herumlegte oder in die Zone unvollständiger Verbrennung hineinbrachte, geschlossen hatte.

Auf einen „elektrischen Gegensatz an gewissen Teilen der Flamme" weisen auch die von Hankel [7] systematisch durchgeführten Beobachtungen hin, wonach allgemein in die Flamme hineingebrachte Metalle Potentialdifferenzen gegeneinander oder gegen den Lampenbehälter annehmen. Während diese Erscheinung aber von Pouillet der seiner Meinung nach von der Verbrennung herrührenden Eigenelektrizität der Flamme zugeschrieben wird, sieht Hankel die Ursache der auftretenden Spannungsdifferenzen ausschließlich in der Wirkung der Flamme

1) W. Th. Brande, Phil. Trans. 1814 u. Gilb. Ann. **52**, 375—384, 1816.
2) L. Bleekrode, Pogg. Ann. **156**, 305, 1875.

als Elektrolyt. Die Verbrennung selbst soll keine Ladungen liefern, und die Temperatur soll nur soweit von Einfluß sein, als durch sie die Metalle ihren Ort in der Spannungsreihe ändern können.

Eine wesentliche Förderung hat die Kenntnis der Flammenleitung durch Hittorf [10] erfahren, der seinen Untersuchungen zum erstenmal die Bunsenflamme zugrunde legte. Er stellte fest, daß der Stromdurchgang durch die Flamme mit der Temperatur derselben stark wächst und daß auch der kathodische Widerstand durch Steigerung der Temperatur der Kathode wesentlich verringert wird [1]). Der Einfluß dieser Temperatur ist im allgemeinen viel größer als derjenige der Größe der Kathode, so daß letzterer durch ersteren leicht verdeckt werden kann. Im allgemeinen ist der Widerstand der Flammensäule sehr gering im Vergleich zum Übergangswiderstand an der Kathode, was aus der Beobachtung zu schließen ist, daß die Stromstärke durch beträchtliche Abstandsänderungen der Elektroden (bei konstant bleibender Lage der Kathode) kaum beeinflußt wird [2]).

Hittorf untersuchte nun auch zum erstenmal den Einfluß eines in die Flamme eingeführten Alkalisalzes auf den Stromdurchgang und lieferte damit die Grundlage für die gesamte spätere Untersuchung der elektrischen Eigenschaften metalldampfhaltiger Flammen. Er zeigte, daß die durch eine äußere elektromotorische Kraft unterhaltene Stromstärke beträchtlich wächst, wenn eine Kalium- oder Natriumsalzperle derart in die Flamme eingeführt wird, daß der durch Reduktion des Salzes entstehende leuchtende Metalldampf die in die Flamme eingeführten Elektroden einhüllt Die Salze des Kaliums zeigten stärkere Wirkung als diejenigen des Natriums und die Sauerstoffsalze wiederum stärkere als die Haloidsalze [3]). Eine besonders erhebliche Steigerung erfährt der Strom dann, wenn die Salzperle selbst zur Kathode gemacht wird. In diesem Falle findet eine so wesentliche Verminderung des kathodischen Widerstandes statt, daß jetzt der Flammenwiderstand nicht mehr gegen diesen gänzlich zurücktritt und daß infolgedessen eine

1) Wie weit Temperatursteigerung der Flamme deren Leitvermögen allein verändert, ist wegen gleichzeitiger Änderung der Elektrodentemperatur in diesen Versuchen nicht entschieden worden.

2) Diese hier einfach und zutreffend erklärte Beobachtung ist in neueren Untersuchungen (vgl. A I b) mit teilweise falschen Vorstellungen verbunden worden, was bei genügender Kenntnis dieser älteren Literatur hätte vermieden werden können.

3) Diese Angabe ist natürlich von der Verdampfungsgeschwindigkeit der betr. Salze beeinflußt.

Vergrößerung bzw. Verringerung des Elektrodenabstands zu einer entsprechenden Abnahme bzw. Zunahme des Stromes führt. War die Salzperle Anode, so war kaum eine Begünstigung der Elektrizitätsleitung nachweisbar. Der Vergleich der Stromstärken, die mit und ohne Salzperle als Kathode erhalten wurden, zeigte, daß der Widerstand an einer reinen Kathode als etwa mehr als hundertmal größer anzusehen ist als derjenige der übrigen Flammenbahn. Wie bereits Hankel fand, nimmt in der reinen Flamme die Stromstärke mit wachsender Elektrodenspannung weniger zu als proportional. Ist aber die Kathode eine Salzperle, so wächst der Strom sehr nahe proportional der Elektrodenspannung.

Diesen Zusammenhang von Strom und Spannung hat Braun [12] näherer Untersuchung unterworfen für den Fall, daß die Anode eine Salzperle, die Kathode eine reine Drahtöse ist [1]). Würde man annehmen, daß die Flamme selbst einen konstanten Widerstand besitze, während der Übergangswiderstand an den Elektroden der Stromdichte daselbst proportional sei, wie dies die Versuche nahelegen, so würde der Zusammenhang von Strom und Spannung durch eine Parabel darstellbar sein. Die Braunschen Beobachtungen zeigten demgegenüber eine langsamere Zunahme des Stromes. Beachtenswert ist, daß Braun bei dieser Gelegenheit auch einen mit der Stromdichte anwachsenden kleinen Anodenwiderstand konstatieren konnte, falls die Salzperle zur Kathode gemacht war [2]).

Fehlt eine äußere elektromotorische Kraft, so zeigt sich nach Hittorfs Beobachtungen die verdampfende Salzperle als Sitz einer besonderen elektromotorischen Kraft, welche einen Strom liefert, der in der Flamme die Richtung von der salzbedeckten nach der reinen Elektrode verfolgt. Auch Temperaturunterschiede reiner Elektroden gleichen Metalls führen zu Potentialdifferenzen. Die durch die letztere Ursache hervorgerufenen Ströme fassen Buff [8], Braun [12] und Hoppe [14] als „Thermoströme" auf, und Buff zeigte bereits, daß sie

---

1) Warum diese besondere Wahl der Versuchsanordnung getroffen wurde, durch die der störende Einfluß der „Flammenströme" künstlich vergrößert und die Deutung der Beobachtungen — da auch die Lage der Kathode gegen den Dampfstreifen von wesentlichem Einfluß ist — erschwert worden ist, ist leider nicht ersichtlich.

2) In diesem Falle ist die getroffene Versuchsanordnung auch nach neuester Kenntnis die günstigste zur Auffindung eines anodischen Widerstands. Auch hier hätte genügende Kenntnis dieser älteren Literatur manche spätere Diskussion (vgl. A I b u. A II) wohl vermeidbar gemacht.

durch völlig symmetrische Anordnung der Elektroden in der Flamme ausgeschaltet werden können. Die erstgenannten Ströme betrachten Braun und Hoppe als lediglich durch die Verschiedenheit der Gasumgebung der Elektroden bedingte „Kontaktströme", so daß allgemein der durch eingetauchte Elektroden bei Abwesenheit äußerer elektromotorischer Kräfte gelieferte sog. „Flammenstrom" als Übereinanderlagerung der beiden genannten Ströme anzusehen sei. Diese in der Folgezeit noch mehrfach, namentlich auch von Elster und Geitel [16] untersuchten elektromotorischen Wirkungen spielen ihrer großen Variabilität mit den Versuchsbedingungen wegen bei den neueren quantitativen Untersuchungen mehr die Rolle einer zu eliminierenden Störungsquelle als diejenige eines Untersuchungsobjekts, zumal ihre Natur durch die genannten älteren Beobachtungen ausreichend geklärt war.

Auffallenderweise trat um diese Zeit die präzise Frage nach dem Wesen der Flammenleitung, zu deren endgültiger Bearbeitung die erkannten wichtigen Beziehungen anregen mußten, nur sehr langsam in den Vordergrund. Zunächst war es noch die Unipolarität der Leitung, deren Deutung man mit der anderweitig gewonnenen Kenntnis in Einklang zu bringen suchte. Nachdem durch Hittorf erkannt worden war, daß eine Polarisationsspannung in der Flamme, die bei Annahme elektrolytischer Leitung zu erwarten wäre und dann eine scheinbare Widerstandsvergrößerung verursachen würde, nicht nachweisbar ist, hat zuerst Herwig [13] bemerkenswerte Vorstellungen geäußert. Herwig stützt sich auf den Nachweis der Eigenelektrizität der Flamme und sagt: „Für das Entscheidende halte ich das Auftreten freier Elektrizität in der Flamme selbst, welche, gegen die von außen zugeführte Elektrizität wirkend, das Anschmiegen der Flammengase an die Elektroden entweder erleichtert oder erschwert und damit die Differenz in die Ableitungen hineinbringt." Er nimmt in den äußeren heißen Flammenteilen negative Eigenelektrizität an, die von der Kathode weggedrängt die Berührung der Kathode mit den Flammenteilen verringern und damit den Widerstand daselbst steigern soll. Eine Modifikation dieser Ansicht durch Elster und Geitel [18] bringt die Deutung der Unipolarität unserer gegenwärtigen Auffassung näher. Während Herwig offenbar eine kontinuierliche Ladung gewisser Flammenzonen annimmt, nehmen Elster und Geitel in der Flamme einen Überschuß negativ elektrisierter diskreter Teilchen an, die von der negativen Elektrode abgestoßen zur positiven Elektrode wandern und deren Ladung teilweise neutralisieren. Diese Teilchen fassen sie allerdings bei leuchtenden Flammen, gestützt auf ihre wichtigen Versuche an glühenden

Körpern, als glühende Kohlenteilchen auf und vermuten, daß in nicht leuchtenden Flammen entweder ebenfalls noch glühende feste Teilchen vorhanden sind oder daß die heißen Gasteilchen sich gegen die weniger heißen ebenso verhalten wie glühende feste Körper gegen umgebende Gase. Wichtig ist in dieser hier nicht näher durchzuführenden Vorstellung die Annahme diskreter Elektrizitätsträger als Ursache der Leitfähigkeit und die weitere Annahme vorwiegenden Vorhandenseins einer Trägerart zur Erklärung der Unipolarität[1]).

Diese Deutungsversuche führen erneut zur Betrachtung der Frage nach dem Mechanismus der Flammenleitung. Schon frühzeitig finden wir in der Literatur eine ausgesprochene Abneigung gegen die Vorstellung, daß die Leitung der Elektrizität durch Gasmoleküle vermittelt werden könnte. Dies scheint auch im Hinblick auf die bereits von Coulomb angestellten, später sehr weitgehend wieder aufgenommenen Versuche über die Leitfähigkeit gewöhnlicher Gase verständlich, die deutlich zu zeigen schienen, daß Gasmoleküle weder metallisch leitend noch elektrisierbar seien. Daß das letztere unter gewissen Bedingungen dennoch möglich sein könnte, blieb solange unerkannt, als die Möglichkeit bestand, beobachtbare Leitvorgänge in anderer Weise zu erklären. In dieser Hinsicht war für die Flammenleitung in weitem Umfange die Annahme metallisch leitender Fremdkörper in den Verbrennungsgasen maßgebend, die schon A. v. Humboldt[2]) aussprach und viel später noch Nahrwold[3]) vertrat. Daneben machte sich seit Hankel die Vorstellung elektrolytischer Leitung geltend, ohne aber zunächst ein Übergewicht zu gewinnen.

Eine Entscheidung wurde dringend, als die eingehenderen Versuche immer mehr die Notwendigkeit der Annahme wanderungsfähiger Träger der Elektrizität nahelegten. Bedeutungsvoll in dieser Hinsicht wurden die Beobachtungen von Giese [17, 19, 20] über die Leitfähigkeit der von der Flamme abströmenden Verbrennungsgase[4]). Schon Buff zeigte, daß die Verbrennungsgase ein schnell abnehmendes Leitvermögen noch eine Zeitlang nach ihrer Trennung von der sichtbaren Flamme besitzen. Die nähere Verfolgung dieser Erscheinung ließ Giese erkennen, daß das Leitvermögen der Verbrennungsgase nicht Folge

1) Die gleichzeitige Gegenwart einer positiven Trägersorte blieb außer Berücksichtigung.

2) A. v. Humboldt, Versuche über die gereizte Muskel- und Nervenfaser, Bd. 1, 1797.

3) R. Nahrwold, Wied. Ann. **35**, 107, 1888.

4) Über weitere Untersuchungen dieser Gase vgl. A III c.

ihrer höheren Temperatur ist, und daß auch die Gegenwart von Fremdkörpern nicht ausschlaggebend ist. Die Verringerung des Leitvermögens ist nicht lediglich abhängig von der Zeit und dem Weg, den das Gas von der Flamme bis zum Beobachtungsort zurücklegt, sondern sie erfährt auch eine erhebliche Steigerung durch den Prozeß der Elektrizitätsleitung selbst. Diese und alle sonstigen beobachtbaren Erscheinungen nötigen zu der Annahme einer konvektiven Fortführung elektrischer Ladungen im Gas und werden durch sie in einfachster Weise erklärbar. Da nach Gieses Auffassung weder Fremdkörper in Betracht kommen, noch die Elektrisierbarkeit der Gasmoleküle selbst annehmbar erscheint, so betrachtet er als die Träger elektrischer Ladung Atome oder Atomgruppen, in welche die Moleküle der Gase infolge der in der Flamme vorhandenen heftigen molekularen Bewegungen zerfallen sollen. Diese „Ionen" würden schon vor der Spaltung im Molekül vorhanden sein, und sie würden sich von den elektrolytischen Ionen dadurch unterscheiden können, daß Ionen verschiedener Vorzeichen vielfach von gleicher chemischer Natur sein könnten. Die Größe der Leitfähigkeit des Flammengases wäre dann bestimmt durch die Anzahl dieser Ionen, die selbst durch die Häufigkeit der bei Zusammenstößen eintretenden gegenseitigen Neutralisation und Rückbildung zum Molekül beeinflußt ist.

Wenn auch diese spezielle Ansicht über die Natur der Träger nicht als gesichert gelten durfte und die folgende Übertragung der Vorstellungen auf den wichtigeren Fall der Leitung durch Salzdämpfe zunächst mehr die allerdings ebensowenig gesicherte Annahme elektrolytischer Spaltung nahelegte (vgl. auch de Hemptinne [21]), so ist durch diese Feststellungen jedenfalls die Auffassung des Leitungsstroms in gasförmigen Körpern als eines durch Bestandteile des Gases selbst getragenen Konvektionsstroms zur herrschenden geworden, um so mehr, als kurz darnach auch in anderen Fällen erkannter Gasleitung [1]) die gleiche Annahme sich als fruchtbringend erwiesen hat.

Dieses theoretische Ergebnis zusammen mit der nicht geringen Zahl tatsächlicher experimenteller Feststellungen ist als wesentlicher unvergänglicher Inhalt der älteren Beobachtung auf dem Gebiet der Flammenleitung zu betrachten.

Der neueren Forschung, der wir uns im folgenden zuwenden, dient die erkannte Existenz wanderungsfähiger Elektrizitätsträger zur

1) Z. B. A. Schuster, Proc. Roy. Soc. A 37, 317, 1884; S. Arrhenius, Wied. Ann. 32, 565, 1887; J. Elster u. H. Geitel, Wien. Ber. II. 97, 1255, 1888.

Grundlage. Ihre wichtige Aufgabe mußte es sein, auf Grund reiner, nun leichter erkennbarer Versuchsbedingungen die Komplikation der Verhältnisse durch getrennte Festlegung der Bedeutung der einzelnen die Flammenleitung mitbestimmenden Faktoren zu beseitigen, namentlich aber die noch ungenügend erkannte Natur der Elektrizitätsträger, ihre besonderen Eigenschaften und die Art ihrer Bildung einwandsfrei festzustellen und mit ihrer Hilfe quantitativ den Mechanismus des Leitvorgangs zu beschreiben. Sie konnte sich hierzu vielfach derjenigen Versuchsmethoden und Mittel bedienen, zu denen die nahe gleichzeitig in Angriff genommenen Untersuchungen der Elektrizitätsleitung in durchstrahlten Gasen geführt haben.

Hauptsächliches und wichtigstes Untersuchungsobjekt sind die salzdampfhaltigen Flammen, deren Beobachtung nach Subtraktion [1]) der dagegen quantitativ stark zurücktretenden Wirkungen der reinen Flamme zur Kenntnis der dem Salzdampf allein zukommenden Eigenschaften führt. Das Salz wird entweder als Perle oder nach der von Gouy [71] zuerst verwandten Methode als Lösung in die Flammengase zerstäubt (vgl. auch [103, 112]).

Ist der Stromtransport, wie wir jetzt als nachgewiesen voraussetzen, durch die Wanderung von Elektrizitätsträgern [2]) bedingt, so ist die beobachtbare Stromstärke im Dampfe gleich der Elektrizitätsmenge, welche diese Träger in der Zeiteinheit den Elektroden zuführen oder ihnen entnehmen. Diese Ladungen aber sind gleich dem Produkt der Anzahl pro Zeiteinheit die Elektroden treffenden Träger und der Ladung jedes einzelnen von ihnen. Sie sind darnach also auch Funktion der im Dampfvolumen überhaupt vorhandenen Trägerzahl und deren Wanderungsgeschwindigkeit. Letztere wieder hängt einerseits ab von der Natur des Trägers und des Mediums (diese bestimmen seine Wande-

1) Das ist wenigstens für die quantitative Festlegung der dem Dampf selbst zukommenden Wirkungen zulässig, wobei nicht ausgeschlossen ist, daß diese Wirkungen etwa durch die Gegenwart der Flammengase mitbestimmt sein könnten (vgl. hierzu C a und auch D e).

2) Wir werden im folgenden diese von Lenard eingeführte Bezeichnungsweise immer dort anwenden, wo nicht die Kenntnis der besonderen Natur der in Betracht kommenden Träger eine präzisere Bezeichnung (wie Metallatom, Elektron) zuläßt. Den in der Literatur üblichen, oft verwirrend wirkenden Ausdruck „Ion“ werden wir nur in den Fällen anwenden, wo es sich um elektrolytische, durch Dissoziation von Molekülen gebildete Ionen handelt oder der betr. Verf. solche, wenn auch irrtümlich, annimmt. Die Unklarheit, die hinsichtlich der Bildungsweise in der üblichen Bezeichnung als „Gasion“ liegt, wird auf diese Weise beseitigt.

rungsgeschwindigkeit im Einheitsfeld), andererseits von dem auf dem Weg des Trägers wirksamen elektrischen Feld, das durch die Elektrodenspannung und die besondere Feldverteilung bestimmt wird.

Wir betrachten im folgenden zunächst die Stromstärke als Summeneffekt, untersuchen dann näher das maßgebende Feld und gehen dann auf den besonderen Einfluß der Trägernatur ein, die sich aus der spezifischen Wanderungsgeschwindigkeit ergibt.

I. Stromstärke.

a) Stromstärke und Elektrodenspannung.

Die ersten systematischen Untersuchungen hat Arrhenius [22] durchgeführt. Zwei auf Gelbglut befindliche gleiche Platinbleche standen in 5,6 mm Abstand voneinander vertikal in der Bunsenflamme, in die das zu untersuchende Salz zerstäubt wurde. Obwohl die Bleche möglichst symmetrisch angeordnet wurden, machten sich doch noch kleine elektromotorische Erregungen der Flamme bzw. eine kleine Unipolarität der Leitung geltend, die durch Kommutieren des Stromes erkannt und durch Mittelwertbildung eliminiert werden konnten. Die Tabelle 1 zeigt diese Verhältnisse auszugsweise für den Fall der Zerstäubung einer Normallösung *NaOH* in die Bunsenflamme.

Tabelle 1.

n NaOH zerstäubt.

	Elektrodenspannung	Volt	0,0285	0,114	0,570	1,14	7,30	29,2	58,4
Stromstärke	J_1		9,1	24,5	65,3	74,0	121	197	280
	J_2		1,5	18,7	58,8	66,4	99	175	248
	Mittel J	Amp.	5,3	21,6	62,0	70,2	110	186	264×10^{-8}

Die Wirkung der reinen Flamme war demgegenüber die folgende¹):

Tabelle 2.

Reine Flamme.

Elektrodenspannung	Volt	0,0285	0,114	0,57	1,14	7,30	29,2	58,4
Stromstärke	Amp.	0,2	1,1	3,8	4,7	10,0	21,2	34×10^{-8}

1) Die Stromstärke als Mittelwert aus beiden Stromrichtungen angegeben.

Die Stromstärke in der reinen Flamme beträgt hiernach bei kleinen Spannungen nur wenige Prozente derjenigen in der zuvor untersuchten Natriumflamme, während sie bei größeren Spannungen relativ mehr in Betracht kommt. Bei allen folgenden Angaben über Salzflammen betrachten wir die reine Flammenwirkung als eliminiert.

Der Zusammenhang zwischen Stromstärke und elektromotorischer Kraft für eine Reihe verschiedener Salze wird aus beistehender Fig. 1 ersichtlich, in welcher Ref. die Messungen von **Arrhenius** zusammen-

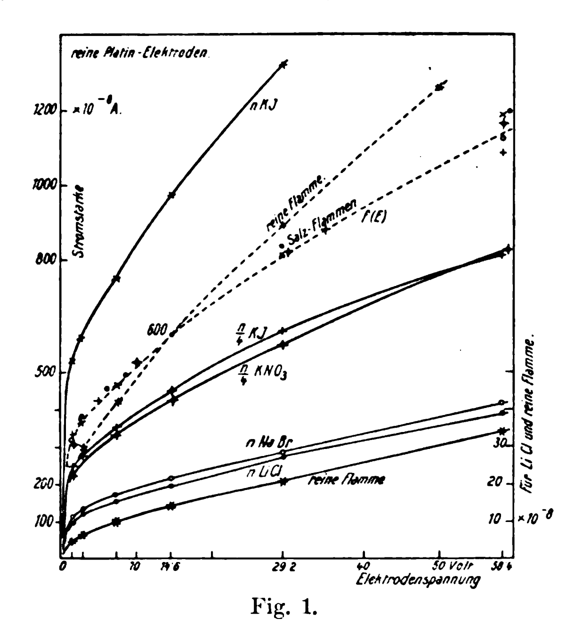


Fig. 1.

gefaßt hat. Wie auch Tabelle 1 zeigt, besteht bei sehr kleinen Spannungen ein sehr nahe linearer Zusammenhang, wie er der Gültigkeit des **Ohm**schen Gesetzes entspricht. Bei größeren Spannungen verliert sich die Proportionalität, während der Strom aber dauernd mit wachsender Spannung ansteigt. Vergleicht man nun diesen Anstieg bei den verschiedenen Salzen, so ergibt sich, daß derselbe für alle sehr nahe der gleiche ist und durch die (gestrichelte) Kurve $f(E)$ dargestellt werden kann, welche aus den Einzelkurven dadurch gewonnen wird, daß man ihre Ordinaten mit einem für jedes Salz konstanten Faktor multipliziert, der die Stromstärken für eine beliebig gewählte Elektrodenspannung identisch macht (in unserem Fall für 14,6 Volt die Stromstärke 600×10^{-8} Amp. ergibt). Man erkennt, daß diese Identität dann auch bei

den anderen Spannungen nahe erhalten bleibt. **Arrhenius** schließt daraus, daß die Stromstärke für alle Alkalisalze [1]) und beliebige Konzentration die gleiche Funktion der elektromotorischen Kraft sei, $J = kf(E)$, wo nur k von Salz und Konzentration abhängen würde.

In der reinen Flamme scheint ein anderer Zusammenhang zu bestehen, wie der wesentlich abweichende Verlauf der dem Obigen entsprechend gewonnenen, der reinen Flamme zugehörigen Kurve zeigt. **Arrhenius** glaubt in diesem Falle $J_0 = k_0 f(E) + k_1 \cdot E$ setzen, d. h. die Abweichung durch das Hinzukommen eines dauernd dem **Ohm**schen Gesetz folgenden Anteils deuten zu können. Während der erste Sum-

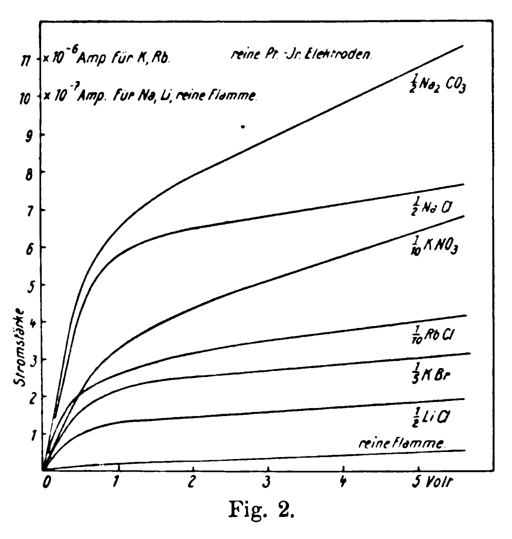


Fig. 2.

mand charakteristisch sei für die Elektrizitätsleitung durch die Bestandteile eines Dampfes bzw. Gases, sei der zweite Summand die Folge eines hinzukommenden Stromtransports durch anwesende feste Partikeln. Daß mit solchen tatsächlich zu rechnen ist, werden wir später noch näher erkennen.

Dem Obigen analoge Messungen haben später **Smithells, Dawson** und **Wilson** [24] ausgeführt. Als Elektroden benutzten sie zwei kleine konzentrische Zylinder aus Platin-Iridium, die axial in der ebenfalls mit **Gouy**schem Zerstäuber verbundenen Bunsenflamme standen und etwa 0,2 cm Wandabstand hatten. Der Zusammenhang des Stromes mit der zwischen 0,01 und 45 Volt variierten elektromotorischen Kraft ist in seinem ersten Verlauf durch die Kurven der Fig. 2 dargestellt. Sie

1) Über die Untersuchung anderer Metalle siehe I c.

zeigen wieder die anfängliche Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes, dann ein langsameres Weiteransteigen des Stromes, das im allgemeinen wieder nahe linear zu verlaufen scheint. Quantitativ betrachtet sind diese Ergebnisse mit der von Arrhenius angegebenen Gesetzmäßigkeit nur bei kleinen Salzkonzentrationen in genügender Übereinstimmung, während bei größeren Konzentrationen jedes Salz ein individuelles Verhalten zeigt.

Die Verf. vergleichen den' von ihnen gefundenen Zusammenhang mit der Formel $k \cdot \frac{J^2}{E^2} + J = J_m$, welche J. J. Thomson u. Rutherford[1]) für die Elektrizitätsleitung in Gasen gegeben haben, die durch Röntgenstrahlen leitend gemacht sind. Während diese für kleine Spannungen E den Beobachtungen nahe gerecht wird, versagt sie aber bei größeren Spannungen prinzipiell, da nach ihr mit wachsendem E eine Annäherung der Stromstärke an einen konstanten Endwert J_m, den sog. Sättigungsstrom, zu erwarten ist, für dessen Vorhandensein bei der Flammenleitung die Beobachtungen kein Anzeichen erkennen lassen. (Näheres hierüber siehe unter C f.) Die Verf. glauben daher dieser Formel ein mit E proportionales Zusatzglied zufügen zu müssen, wie dies Arrhenius für die reine Flamme getan hat, so daß die Stromstärke als Funktion der Elektrodenspannung darstellbar wäre durch die Beziehung

$$k \frac{J^2}{E^2} + J = J_m + k_1 E,$$

die mit den Versuchen innerhalb des untersuchten Bereichs in guter Übereinstimmung zu sein scheint, wenn J_m, k und k_1 als Konstanten des betreffenden Salzes angesehen werden.

Daß auch bei sehr großen elektrischen Feldern und Verwendung glühender Elektroden die Stromstärke noch immer nahe linear mit der Spannung weiter ansteigt, zeigen die Versuche von Tufts und Stark [38]. Nach ihnen erlangen die Kurven bei sehr hohen Feldern (große Nähe der Elektroden) sogar einen Wendepunkt, von dem ab ein stärkeres Weitersteigen des Stromes einsetzt, was auf das Hinzukommen einer neuen Trägerbildungsursache hinweist[2]).

1) J. J. Thomson u. E. Rutherford, Phil. Mag. (5) 42, 392—407, 1896.

2) Auf neue Trägerbildung in starken Feldern in der reinen Bunsenflamme hat schon Warburg [26] geschlossen. Auffallend bleibt in den obigen Versuchen von Tufts u. Stark, daß die neue Ursache in reinen Flammen leichter auftreten sollte als in Salzflammen (vgl. auch Moreau I b). Wie weit die große Nähe der Elektroden und die offenbar

Die Untersuchung dieses Falles ist neuerdings von Maxwell [1]) in Angriff genommen worden, wobei sich ergab, daß die verstärkte Leitfähigkeit der Kaliumflamme bei einem Felde von etwa 3000 Volt/cm eintritt, während für die Natriumflamme und die reine Flamme offenbar höhere Felder erforderlich wären.

Wird das Salz nicht durch Zerstäubung der ganzen Flamme mitgeteilt, sondern als Perle derart zwischen den Elektroden eingeführt, daß der sich ausbildende Dampfstreifen die letzteren nicht berührt, so scheint das Ohmsche Gesetz nach Beobachtungen von Andrade [58] noch für relativ hohe Elektrodenspannungen gültig zu bleiben. Es wird dies aus späteren Betrachtungen (siehe II) leicht verständlich werden.

b) Elektrodeneinfluß [2]).

Der bereits frühzeitig erkannte Elektrodeneinfluß spielt auch in den neueren Untersuchungen eine große Rolle, wobei anfänglich allerdings kaum ein Fortschritt gegenüber der älteren Kenntnis erzielt worden ist.

Wie schon Hittorf gezeigt hat, fand auch H. A. Wilson [25], daß die Stromstärke nicht merklich vom Elektrodenabstand abhängig ist, solange der Zustand der Elektroden selbst unverändert bleibt. Er konstatierte dies zunächst in weiten Grenzen, von 1,3 bis 8 cm Abstand, für den Fall, daß die beiden Platinelektroden (Netze) sich in der reinen Flamme übereinander befanden und die obere, positive, bei Änderung ihrer Lage durch elektrische Heizung auf möglichst gleichbleibender Temperatur erhalten wurde. Innerhalb eines kleineren Abstandsbereichs war die Konstanz der Stromstärke auch ohne künstliche Heizung zu erkennen, solange die Anode ohnedies nahe gleiche Temperatur behielt. Das gleiche Ergebnis beobachtete Wilson mit vertikal gestellten Elektroden innerhalb des durch die Ausdehnung der Flamme begrenzten Variationsbereichs. Die Stromstärke zeigt hierbei auch kaum eine Änderung, wenn Salzdampf derart in die Flamme eingeführt wird, daß er die Elektroden nicht berührt. Eine starke Stromsteigerung tritt erst dann auf, wenn der Salzdampf die Kathode berührt, wie ebenfalls schon Hittorf gezeigt hatte.

Wilson schließt aus seinen Versuchen, daß die Leitfähigkeitserzeugung in der Flamme von den Elektroden ausgehe, die ganze Er-

---

erforderlichen Vorschaltwiderstände hierbei das Ergebnis beeinflussen, ist leider nicht zu ersehen.

1) Siehe P. Lenard [67].

2) Die Deutung desselben siehe insbesondere auch unter II.

scheinung der Flammenleitung also als Wirkung der Elektroden aufzufassen sei; er steht damit im wesentlichen auf dem alten Standpunkt Becquerels [3]. Eine Stütze seiner Vorstellung glaubte Wilson in dem Versuch zu erblicken, nach dem ein drittes Platinblech, zwischen die Elektroden [1]) in die reine Flamme gestellt, eine wesentliche Stromvermehrung verursachte. Indes haben Tufts [37] und Davidson [44] gezeigt, daß eine einwandsfreie Ausführung dieses Versuchs [2]) zum entgegengesetzten Ergebnis führt.

Daß die Leitfähigkeit der Flamme an die Gegenwart der Elektroden gebunden sei, hat auch Moreau [31] aus seinen älteren, wie man jetzt weiß, ungenügenden Untersuchungen geschlossen. Er verschob in einer Salzflamme die Anode gegen die feststehende Kathode innerhalb 1 bis 15 mm und regulierte die benutzte hohe Elektrodenspannung derart, daß das Feld zwischen den Elektroden seiner Meinung nach unverändert blieb [3]). Die Stromstärke blieb hierbei vom Abstand unabhängig, was anzudeuten schien, daß die Dicke der zwischen den Elektroden befindlichen Gasschicht für die Stromstärke belanglos sei. In gleichem Sinne deutete er einen Versuch, der zeigte, daß die zwischen zwei in der Flamme befindlichen vertikalen Elektroden nachweisbare Stromstärke kaum davon beeinflußt ist, ob ein zweites Elektrodenpaar unterhalb des genannten gleichzeitig auf Spannung sich befindet oder nicht; bei Vorhandensein einer Volumenwirkung hätte nach seiner Ansicht die Vorwegnahme von Trägern aus der Flamme durch das untere Feld von Belang sein müssen. Wurde schließlich eine Anordnung aus drei sich berührenden Flammen gewählt, von denen die beiden äußeren, reinen Flammen die Elektroden enthielten, während die innere mit Salz versehen werden konnte, so war eine merkliche Veränderung der Stromstärke durch den Salzdampf der Mittelflamme erst nachweisbar, wenn die Kathode der letzteren bis nahe zur Berührung genähert wurde, so daß der Salzdampf zum mindesten durch Diffusion die Elektrode erreichen konnte.

Diese allmähliche Stromstärkevergrößerung durch die zur Kathode diffundierenden Dämpfe hat in neuerer Zeit auch Andrade [58] bei Verschiebung einer Salzperle im Zwischenraum der Elektroden beobachtet. Er zeigte dabei, daß die Erscheinung wesentlich verschieden ist, ob die Kathode glüht oder gekühlt ist. Während im ersten Fall die

1) Die selbst sich gerade außerhalb der Flamme befanden.

2) Namentlich mit völlig reinem Platin.

3) Indem er offenbar ein homogenes Feld voraussetzte, was den tatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht (vgl. II).

Stromstärke mit der Annäherung des Dampfstreifens an die Kathode zu außerordentlich hohen Werten ansteigt, findet im zweiten Fall nur ein begrenztes Ansteigen bis zu einem Maximum statt [1]), das derjenigen Lage des Dampfstreifens entspricht, wo er gerade die Elektrode berührt, während weiteres Verschieben der Perle wieder zu einer Abnahme des Stromes führt, sobald ein Teil des Dampfstreifens durch Heraustreten aus dem Felde der Elektroden unwirksam wird (Fig. 3) [2]). Damit ist die ältere Kenntnis, nach der eine Steigerung der Kathodentemperatur zu einer Erhöhung der Stromstärke führt, dahin ergänzt, daß auch der Einfluß der Dämpfe auf die Kathode mit deren Tempe-

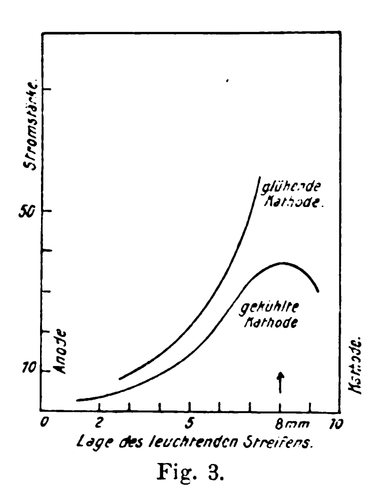


Fig. 3.

ratur stark wächst. Wenn Davidson [44] in einigen Versuchen beobachtete, daß die Stromstärke einer Salzflamme davon unabhängig sei, ob die Kathode gekühlt ist oder glüht, so erklärt sich dies, wie auch Marx bemerkte [45], einfach durch die ungenügende Temperatur seiner Kathode.

Kann hiernach die Beeinflussung der Stromstärke durch Vorgänge an den Elektroden, insbesondere der Kathode, nicht zweifelhaft sein, so ist doch der Schluß auf ausschließliche Wirkung der Elektroden, den Wilson und Moreau aus den Beobachtungen gezogen haben und

1) Die Erklärung dieses Verhaltens siehe unter II.

2) Die Breite des Dampfstreifens, für den die Abszisse die jeweilige Lage der Mittellinie angibt, betrug 4 mm. Die Absolutwerte der Ordinaten beider Kurven sind, da letztere offenbar nicht unter den gleichen Verhältnissen erhalten worden sind, nicht miteinander vergleichbar.

dem sich anfänglich auch J. J. Thomson[1]) angeschlossen hat, abzulehnen. Nachdem schon Hittorf und Braun ihre den genannten ganz entsprechenden Beobachtungen durch die auch die Erscheinung der Unipolarität deutende Annahme eines großen kathodischen Widerstands in der Flamme und dessen Erniedrigung durch Salzdämpfe erklärt hatten und auch Arrhenius die beobachtbaren Erscheinungen im wesentlichen auf Vorgänge im Volumen der Gase bzw. Dämpfe zurückgeführt hat[2]), ist das Vorhandensein dieser Volumenwirkung von Marx [27] aus dem Potentialverlauf in der Flamme und namentlich von Lenard [30] durch direkte Beobachtung nachgewiesen worden. Andererseits haben auch gerade die Versuche, in welchen der Einfluß der Elektroden weiter verfolgt worden ist, die Unhaltbarkeit der alten Vorstellungen einer ausschließlichen Elektrodenwirkung dargetan. Diesen Versuchen wollen wir uns hier zunächst zuwenden.

Arrhenius [22] hat die auffallende Beobachtung gemacht, daß bei Zerstäubung von Salzen des Magnesiums, Kalziums, Bariums und Strontiums die auftretende Stromstärke in der Flamme mit der Zeit dauernd größer wird und auch nicht mehr kleine Werte annimmt, wenn die Zerstäubung eingestellt wird. Er fand, daß die Elektroden sich dabei verunreinigen, indem sich auf ihnen wohl eine feste Mischung aus Sulfid und Oxyd des betreffenden Metalls des Salzes abscheidet, die dann selbst stark leitfähigkeitserregend auf die Flamme wirkt. Eine Reduktion der Elektrodenwirkung ist nur durch Auswaschen in Säuren und kräftiges Ausglühen zu erreichen. Während Arrhenius die auftretende Stromsteigerung durch Hinzukommen eines von den gebildeten festen Partikeln getragenen Konvektionsstroms zu erklären sucht, ist später von Wehnelt[3]) gezeigt worden, daß die Wirkung der Oxyde der genannten Metalle, um die es sich im wesentlichen handelt, im Endeffekt teilweise auf der Herabsetzung des kathodischen Widerstandes (Kathodengefälles) beruht[4]), auf die von Hittorf auch die Wirkung der die Kathode bespülenden Alkalidämpfe zurückgeführt worden war.

Wird nun mit Hilfe solcher Oxydkathoden der Gesamtwiderstand der Strombahn in der Flamme stark herabgesetzt, so daß der Widerstand der Flammengase selbst relativ mehr ins Gewicht fällt, so muß

1) In der 1. Aufl. seines Buches.

2) Ebenso später J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, 1902, S. 97 und Nat. Rundsch. **17**, 1902.

3) A. Wehnelt, Ber. phys. med. Soz. Erlangen, 150—158, 1903; Ann. d. Phys. **14**, 425—468, 1904.

4) Vgl. auch A II.

eine Änderung des letzteren jetzt die Stromstärke erheblicher beeinflussen als früher. Tufts [35] benutzte nach dem Vorgang von Moreau eine Reihe sich berührender Bunsenflammen, von denen die beiden äußeren die mit Oxyd bedeckten Platinelektroden aufnahmen. Gegenüber reinen Elektroden (Kathode) zeigte sich dabei die Stromstärke außerordentlich gesteigert. Enthalten die Mittelflammen eine geringe Salzkonzentration, also einen nicht zu geringen Widerstand, so zeigt sich jetzt die Stromstärke nahe umgekehrt proportional dem Elektrodenabstand, der in einwandsfreier Weise durch Benutzung einer mehr oder weniger großen Zahl von Mittelflammen variiert werden kann. Es gilt also jetzt nahe das Ohmsche Gesetz, und zwar auch hinsichtlich der Abhängigkeit des Stromes von der Elektrodenspannung innerhalb eines größeren Bereichs als zuvor. Die gleichen Ergebnisse wie mit Oxydelektroden werden erhalten, wenn reine Platinelektroden in reichlich mit Salzdampf beschickten Elektrodenflammen oder eine Salzperle als Kathode benutzt werden. Auf Grund solcher Versuche an einer aus zahlreichen kleinen Flämmchen gebildeten sehr ausgedehnten Flamme mit salzbedeckter Kathode hat schließlich auch Wilson [43] das Vorhandensein einer Volumenwirkung erkannt.

Die starke Stromsteigerung durch eine Oxydkathode ist quantitativ durch Tufts u. Stark [38] und durch Moreau [60] näher untersucht worden. In Übereinstimmung mit unserer Kenntnis, daß die Wirkung der glühenden Oxyde auf eine Emission negativer Quanten [1]) zurückzuführen ist, lassen diese Untersuchungen erkennen, daß die Anwendung einer Oxydkathode nicht lediglich eine Herabsetzung des Kathodengefälles, d. h. eine Vergrößerung des elektrischen Feldes auf dem für die Trägerwanderung in Betracht kommenden Wege veranlaßt, sondern auch zu einer wesentlichen Steigerung der den Stromtransport bestimmenden Trägerzahl führt. Es folgt dies namentlich aus der Beobachtung, daß die Stromsteigerung durch die Oxydkathode nicht nur in der reinen Flamme auftritt, wo sie allerdings naturgemäß am erheblichsten ist, sondern auch in kräftig mit Salzdampf beschickten Flammen, in denen das Kathodengefälle ohnedies auf einen kleinen Wert reduziert ist.

Bezüglich des Zusammenhangs von Stromstärke und Elektrodenspannung zeigen diese Untersuchungen übereinstimmend bei hohen Spannungen das Auftreten eines Inflexionspunkts der Stromspannungs-

1) Wobei wir noch unbestimmt lassen können, ob die Elektronenabgabe aus der festen Substanz oder den Molekülen des benachbarten Gases bzw. Dampfes erfolgt (vgl. auch C f).

kurve jetzt wesentlich deutlicher als bei den Versuchen mit reinen Elektroden, wo das Feld in der Hauptsache auf die unmittelbare Nähe der Kathode beschränkt blieb. Auffallenderweise fand Moreau dieses Anwachsen der Stromstärke bei starken Feldern für alle Salzdämpfe nahe gleich und identisch mit demjenigen in der reinen Flamme[1]). Er schließt daraus, daß es sich hierbei lediglich um eine Wirkung von der Kathode kommender beschleunigter Elektronen auf die Flammengasmoleküle handle. Diese Frage bedarf jedenfalls weiterer Untersuchung. (Vgl. auch die letzten Sätze unter I a).

In allen bisherigen Versuchen zeigte sich der Einfluß der Elektroden immer nur als ein solcher der Kathode. Es bleibt die Frage, ob der Zustand der Anode für die auftretende Stromstärke völlig belanglos ist. Wir müssen bei dieser Betrachtung zwei Fälle unterscheiden.

Der erste ist derjenige, wo die Anode sich außerhalb der Flamme befindet oder wo sie, was denselben Effekt hat, innerhalb der Flamme so stark gekühlt ist, daß die anliegende Gasschicht gegenüber derjenigen der entfernteren Flammenschichten ebenfalls so stark gekühlt ist, daß der elektrische Zustand in dieser Schicht ein wesentlich veränderter ist, namentlich bezüglich Zahl und Beweglichkeit der maßgebenden Elektrizitätsträger. Es muß in diesem Fall zweifellos innerhalb der gekühlten Schicht, also unmittelbar an der Anode, ein starkes Potentialgefälle, d. i. ein großer anodischer Widerstand, auftreten, und dieser wird wesentlich von dem Temperaturzustand der Anode abhängen. In diesem Fall hängt also auch die auftretende Stromstärke vom Temperaturzustand der Anode ab[2]).

Der zweite Fall ist derjenige, wo die Anode sich im Flammeninnern befindet und eine rein thermische Veränderung der anliegenden Gasschichten weniger in Betracht kommt. Es wird zwar auch hier immerhin eine kleine Kühlung als vorhanden zu betrachten und daher schon aus diesem Grunde die Existenz eines wenigstens kleinen Anodenwiderstands anzunehmen sein. Daß er tatsächlich gegenüber dem Kathodenwiderstand sehr klein sein muß, war aus der starken Unipolarität der Leitung der reinen Flamme zu schließen. Auf die Stromstärke kann er also ebenso wie der relativ kleine Flammenwiderstand nur

1) Vgl. auch unsere frühere Bemerkung zu den entsprechenden Versuchen von Tufts u. Stark [38] und Lenard [67 S. 56].

2) Vgl. hiermit die Diskussion von Starke [32, 33, 39] und Marx [34, 40], auf die wir an späterer Stelle (A II) noch zurückkommen; auch Lenard [59].

dann merklichen Einfluß haben, wenn er gegen den Kathodenwiderstand nicht stark zurücktritt. In der Tat war er bereits durch Braun [12] dadurch nachweisbar geworden, daß er als Kathode eine Salzperle benutzt hatte. Es bleibt nun aber die Frage, ob das Anodengefälle auch durch rein elektrische Vorgänge beeinflußbar ist, wie dies in sehr erheblichem Maße für die Kathode sich zeigte. Da aus den Beobachtungen hervorgeht, daß weder die Verwendung eines Erdalkalioxyds als Anode noch die Bespülung derselben mit einem Alkalidampf eine wesentliche Änderung der Stromstärke ergeben, so müssen besondere elektrische Vorgänge an der Anode zum mindesten als geringfügig bezeichnet werden. Wir kommen an späterer Stelle (C f) hierauf zurück, wo wir uns näher mit dem Mechanismus der Vorgänge befassen können.

Gerade entgegengesetzte Eigenschaften bezüglich des Einflusses von Kathode und Anode zeigt nach den Versuchen von Franck und Pringsheim [54] die Chlorflamme. Auch sie besitzt ausgesprochene Unipolarität der Leitung, aber mit dem Unterschiede, daß jetzt der größere Widerstand an der Anode ist und infolgedessen der Zustand der letzteren die Stromstärke weit mehr beeinflußt als derjenige der Kathode. Auch hierauf kommen wir später zurück.

Im Zusammenhang hiermit stehen auch Beobachtungen Moreaus [60], der fand, daß die in einer reinen Flamme mit CaO-Kathode auftretende Stromstärke stark verringert wird, wenn der Flamme Bromdampf derart zugeführt wird, daß dieser die Kathode bespült. Daß es sich dabei nicht um eine Veränderung der Kathodenoberfläche handelt, folgt daraus, daß die ursprüngliche Stromstärke nach Entfernen des Broms sofort wiederkehrt. Hieraus aber auf Verringerung der Elektronenemission der Kathode zu schließen, wie es Moreau tut, erscheint nicht erforderlich [1]).

Die Gesamtheit der vorstehenden Betrachtungen läßt erkennen, daß die Steigerung der Stromstärke durch den einer Bunsenflamme zugeführten Salzdampf sich im wesentlichen aus zwei Teilen zusammensetzt, nämlich einem im Volumen der Flamme und einem an der Oberfläche der Elektroden sich abspielenden Vorgang. Der erstere kann nur von den Bestandteilen des Dampfes und womöglich von denjenigen der Flammengase [2]) abhängen; er ist für die Kenntnis der Flammenvorgänge ausschlaggebend. Der zweite ist vor allem durch den Zustand der Elektroden, im allgemeinen durch den der Kathode bestimmt.

---

1) Siehe A III b.

2) Daß diese indes ohne Einfluß sind, lassen spätere Untersuchungen (A III a, C) erkennen.

Er fehlt bei gekühlter Kathode und nimmt andererseits um so mehr an Einfluß zu, je heißer die Kathode wird und je mehr sie mit gewissen wirksamen Molekülen, wie es die Alkalidämpfe und die Erdalkalioxyde sind, zusammenkommt. Die Einführung von Salzen in eine Flamme gibt daher nur dann den reinen Volumeneffekt, wenn entweder die Elektroden gekühlt sind oder wenn bei Verwendung glühender Elektroden deren unmittelbare Umgebung (Oberfläche) durch den Salzdampf nicht verändert wird. Das letztere ist dadurch erreichbar, daß der Dampfstreifen nur auf einen kleinen Bereich der Flamme beschränkt wird, der von den Elektroden merklich entfernt ist, oder daß die früher erwähnte Anordnung mehrerer sich berührender Flammen mit besonderen Elektrodenflammen benutzt wird. Die erste Methode hat Andrade [58] zur Ermittlung der Leitfähigkeit in einem Strontiumdampfstreifen benutzt, die zweite vorteilhaftere Methode haben Tufts [35] in einigen vorläufigen Versuchen und später Moreau [60] angewandt. Eine andere ebenfalls von der Änderung des Kathodenfalls und auch der gesamten Feldverteilung durch das Salz unabhängige Methode der Leitfähigkeitsmessung besteht darin, daß die in der Flamme auftretende Stromstärke nicht mit der Elektrodenspannung, sondern mit der tatsächlichen, mit eingetauchten Sonden statisch meßbaren Potentialdifferenz zwischen zwei Stellen im Dampfraum verglichen wird. Auf diese Weise hat zuerst Warburg [26] eine einwandsfreie Messung der Leitfähigkeit der reinen Bunsenflamme in ihrer Abhängigkeit von der angelegten Elektrodenspannung durchgeführt. Wilson u. Gold [46] haben die durch die negativen Elektrizitätsträger bestimmte Leitfähigkeit mit Benutzung von Wechselstrom zu ermitteln versucht.

c) Konzentration und Natur des verdampfenden Salzes.

Arrhenius hat zuerst mit der schon beschriebenen Anordnung den Zusammenhang zwischen der Stromstärke und der Konzentration und Natur einer Reihe von Salzen systematisch untersucht. Da er fand, daß bei allen Lösungen die für verschiedene Spannungen erhaltenen Ströme sehr nahe in gleichem Verhältnis stehen, konnte er sich für den gegenwärtigen Zweck auf eine einzige Elektrodenspannung beschränken. Er benutzte als solche nur 0,22 Volt, um innerhalb des Bereichs der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes zu bleiben und um die notwendige Korrektion wegen der Wirkung der reinen Flamme möglichst zu reduzieren. Er hat damit gleichzeitig noch den ihm naturgemäß unbekannten Vorteil erzielt, daß die Einführung des Salzes die Feldverteilung zwischen den Elektroden jedenfalls nur in geringfügigem

Betrag veränderte[1]), so daß die Ergebnisse in guter Annäherung auf die Volumenwirkung bezogen werden können.

Arrhenius zeigte zunächst, daß die Zerstäubung von destilliertem Wasser, Salzsäure, Bromwasserstoff, Schwefelsäure und auch der in der Flamme in Stickstoff und die betr. Säure zerfallenden Ammoniumsalze keine Flammenleitung liefert, die sich von derjenigen der reinen Flamme unterschiede. Eine Zusammenfassung seiner Versuche mit Alkalisalzen gibt Tabelle 3.

Tabelle 3.

0,22 Volt Elektrodenspannung. Stromstärke in 10^{-8} Amp.

Konz.	KOH	KCl	KNO_3	$LiCl$	$NaOH$	$NaCl$	$NaNO_3$	$RbCl$
n	249	221	230	8,1	43,4	41,0	31,7	—
$n:4$	127	127	119	5,1	19,6	16,3	16,1	161
$n:16$	70,3	67,9	60	3,9	9,3	8,4	7,7	83,5
$n:64$	31,1	30,4	29,7	1,6	4,1	4,2	4,1	43,9
$n:256$	12,2	12,6	11,8	—	2,1	2,0	2,3	19,5

Die Konzentrationen wurden derart gewählt, daß Normallösungen (n) und in einfachen Verhältnissen daraus hergestellte Verdünnungen benutzt wurden.

Aus den Versuchen folgt, daß alle Salze desselben Metalls bei äquivalenter Konzentration nahe gleich gut leiten. Bei höheren Konzentrationen macht sich die Individualität der verschiedenen Salze desselben Metalls etwas mehr geltend. Das Jodid scheint, namentlich beim Kalium, besser als das Bromid und dieses wieder besser als das Chlorid zu leiten.

Die Leitfähigkeit jedes Metalls ist sehr nahe proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration. Bei den bestleitenden Salzen findet sich etwas schnelleres Anwachsen der Stromstärke mit der Konzentration, während umgekehrt bei den schlechtleitenden, wie Lithium und Thallium, etwas langsameres Anwachsen beobachtet wird.

Innerhalb der Gruppe der Alkalimetalle wächst die Leitfähigkeit stark mit dem Atomgewicht des Metalls.

Von allen Salzen der Schwermetalle zeigten nur die Nitrate des Bleis und Silbers in der Flamme eine gesteigerte Leitfähigkeit; doch zeigte sich diese so gering, daß etwa 64 Äquivalente dieser Salze nur

1) Vgl. A II.

wie 1 Äquivalent der bereits schwach wirkenden Lithiumsalze sich verhielten. Daß diese schwachen Wirkungen die Folge von alkalischen Verunreinigungen sein könnten, scheint nach den besonderen, sorgfältigen Reinigungsversuchen des Verfs. ausgeschlossen.

Wollte man die Leitung der reinen Flamme etwa dem den Metallen nahestehenden Wasserstoff zuschreiben, so wäre dessen Wirkung in Anbetracht des Umstands, daß der normale Wassergehalt einer Flamme der Zerstäubung einer etwa 24000 fach normalen Wasserlösung entspräche, als außerordentlich geringfügig im Vergleich mit derjenigen der Alkalien zu bezeichnen.

Daß alle Salze eines Metalls nahe gleich wirken, glaubte Arrhenius durch die Annahme deuten zu müssen, daß alle Salze unter dem Einfluß des in großem Überschuß vorhandenen Wassers in der Flamme in das Hydroxyd übergingen, das dann zu einem sehr kleinen Bruchteil elektrolytisch dissoziiert wäre, so daß die für den Stromtransport in Betracht kommenden positiven Elektrizitätsträger durch das betr. Metall-Ion, die negativen Träger in allen Fällen durch das *OH*-Ion dargestellt wären [1]). Die Annahme nur sehr geringer Dissoziation wurde durch die geringe Größe der nachweisbaren Stromstärken erforderlich. Auch konnte für diesen Fall aus der für Elektrolyte geltenden Gleichgewichtsgleichung ohne weiteres das Quadratwurzelgesetz der Konzentration abgeleitet werden unter der Voraussetzung, daß die beobachtbare Stromstärke dem Dissoziationsgrad proportional sei. Auch für die Salze des Rubidiums und Cäsiums, die nach ihrer Wirkung als stärker dissoziiert anzusehen wären, deutet die genannte Gleichung die durch den Versuch festgestellte Abweichung vom Quadratwurzelgesetz an. Die schon von Hankel vertretene Vorstellung elektrolytischer Flammenleitung gewann durch diese scheinbar zutreffende Deutungsmöglichkeit auch bezüglich der quantitativen Verhältnisse für die folgende Zeit wesentlich an Bedeutung [2]).

Eine Wiederholung der Arrheniusschen Untersuchungen ist von Smithells, Dawson und Wilson [24] durchgeführt worden. Ihre Versuchsanordnung ist die früher (I a) beschriebene. Die von ihnen für die gegenwärtigen Versuche benutzte Elektrodenspannung war im allgemeinen größer als diejenige von Arrhenius. Da außerdem ihr Elektrodenabstand kleiner war, so muß angenommen werden, daß der Ein-

1) Demgegenüber hat schon de Hemptinne [21] darauf hingewiesen, daß die Elektrizitätsleitung in der trockenen Kohlenoxydflamme diese Annahmen ausschließt.

2) Siehe aber C a.

fluß der Salzdämpfe auf den Feldverlauf zwischen den Elektroden hier relativ stärker ins Gewicht fällt. Dieser Einfluß geht auch aus ihren Messungen deutlich hervor, insofern das relative Verhalten der einzelnen Substanzen von der Höhe der Elektrodenspannung nicht unabhängig erscheint. Die Konzentration der Salze in der Flamme scheint im allgemeinen größer zu sein als bei Arrhenius[1]). Ihre gemessenen Stromstärken sind von gleicher Größenordnung.

Die Ergebnisse finden sich auszugsweise in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Eine Unabhängigkeit der Stromstärke vom Radikal des Salzes findet sich hier nur bei kleinen Konzentrationen. Mit wachsender Konzen-

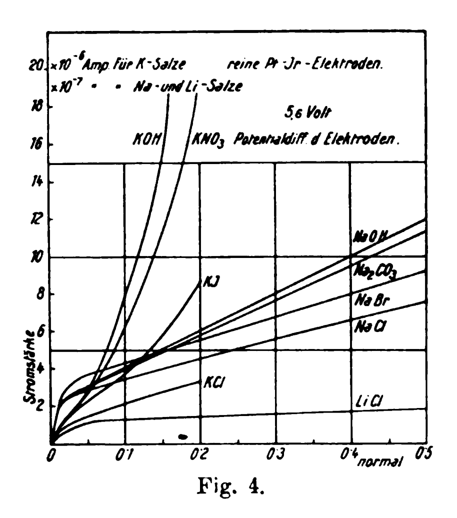


Fig. 4.

tration macht sich ein stark individuelles Verhalten der einzelnen Salze geltend. Besonders starkes Anwachsen der Stromstärke mit der Konzentration zeigen die Sauerstoffsalze, während unter den Haloidsalzen das Chlorid am wenigsten wirksam ist, wie auch Arrhenius fand.

Das Quadratwurzelgesetz der Konzentration stellt die Beobachtungen nur für niedere Konzentrationen annähernd dar, während der weitere Verlauf der Stromstärke in den meisten Fällen ein nahezu linearer

1) Diese hängt außer von der Konzentration der benutzten Lösungen noch von der Wirksamkeit des Zerstäubers, der Größe des demselben für die Flamme entnommenen Luftquantums und dem Weg vom Zerstäuber zur Flamme ab. Die Angaben der Konzentration der Lösung haben daher immer nur relative Bedeutung.

ist, von dem nur einige Chloride im Sinne langsameren — mehr parabolischen —, einige Sauerstoffsalze im Sinne rascheren Ansteigens abweichen.

Zum Vergleiche der einzelnen Alkalimetalle untereinander sind in Tabelle 4 die Beobachtungsergebnisse für $^1/_{10}$ Normallösungen der Chloride (als Vertreter der Haloidsalze) und der Nitrate (als Vertreter der Sauerstoffsalze) zusammengestellt. Die Messungen sind für drei verschiedene Elektrodenspannungen durchgeführt worden.

Tabelle 4.

Stromstärke in 10^{-7} Amp.

Metall	Chlorid			Nitrat		
	Elektrodenspannung Volt					
	5,60	0,795	0,227	5,60	0,795	0,227
Cäsium . . .	123	60,5	22,2	303	115	36,6
Rubidium .	41,4	26,4	11,3	213	82,4	25,9
Kalium . . .	21,0	13,4	5,75	68,4	29,3	9,35
Natrium . .	3,49	2,45	1,15	3,88	2,67	1,32
Lithium. . .	1,29	0,87	0,41	1,47	0,99	0,53

Die Stromstärke zeigt wieder einen starken Gang mit dem Atomgewicht. Die erhebliche Abhängigkeit dieses Ganges von der Elektrodenspannung läßt es aber jedenfalls unberechtigt erscheinen, die Werte der Stromstärken als (wenn auch nur relatives) Maß der Leitfähigkeiten zu betrachten.

Den Einfluß des Säureradikals auf die Stromstärke hat auch Gouttefangeas [50] in der oben betrachteten Weise mit Benutzung zahlreicher, auch organischer Salze des gleichen Metalls untersucht. Er findet ebenfalls eine kleine, gegenüber den obigen Angaben aber weit zurücktretende Abhängigkeit von der Natur des Salzes.

Als weniger abhängig von einer Beeinflussung der Elektroden durch den Salzdampf sind Versuche von Moreau [60] zu bezeichnen, in denen er eine mit einer Oxydkathode versehene reine Bunsenflamme mit einer zweiten, die Anode enthaltenden Bunsenflamme in Berührung brachte, in die das zu untersuchende Salz zerstäubt wurde. Die Änderung des Anodengefälles durch den Salzdampf ist hier wohl als klein zu betrachten, wenn die Elektrodenspannung, wie es der Fall war, hoch ist.

Moreau fand hierbei das von den Ergebnissen der früheren Ver-

suche gänzlich abweichende Resultat, daß die Stromstärke, die bei hohen Verdünnungen dem Quadratwurzelgesetz folgt, bei zunehmender Konzentration einem Grenzwert zustrebe, der weder vom Säureradikal noch vom Metall des Salzes wesentlich abhänge. Er deutet dies durch die mit unsrer Kenntnis in keiner Weise vereinbare Annahme, daß die gesamte Leitfähigkeit des Dampfes einer „ionisierenden" Wirkung der von der Kathode kommenden Elektronen auf den Dampf zuzuschreiben sei.

Es ist nicht zu bezweifeln, daß eine von der Theorie (siehe C) geleitete Durchführung derartiger Versuche zu widerspruchsfreieren Resultaten und damit zu weiteren Fortschritten führen würde.

Es ist in diesem Abschnitt unsrer Betrachtungen noch die **Abhängigkeit der Leitfähigkeit eines Salzdampfs vom Druck**, d. h. von der Anzahl der gleichzeitig mit dem Dampf vorhandenen Flammengasmoleküle (pro Volumeneinheit) zu beachten. Hierauf bezügliche Beobachtungen sind von Andrade [58] in der Weise angestellt worden, daß er einen Strontiumdampfstreifen zwischen den von ihm nicht berührten Elektroden einer Flamme herstellte und die Abhängigkeit der auftretenden Stromstärke[1]) (bei 100 Volt Elektrodenspannung) von dem Druck untersuchte, unter dem die Flamme brannte. Seine Ergebnisse sind die folgenden:

Tabelle 5.

Druck	1	1,6	1,95	2,4	3,1	4,0	5,2 Atm.
Leitfähigk.[2])	10,4	6,2	3,6	2,3	1,3	0,8	0,5

Die Leitfähigkeit nimmt stärker ab als umgekehrt proportional dem Druck. Die Weiterführung dieser Versuche ist jedenfalls lohnend.

Eine weitere hierhergehörige Frage ist die nach der **Abhängigkeit der Leitfähigkeit eines Salzdampfs von der chemischen Natur der Flammengase.** Ganz besonderes Interesse bietet hier der mehrfach untersuchte Einfluß eines Chlorgehalts der Flamme, der durch Einleiten von Salzsäure- oder Chloroformdampf in beliebigem Maße variierbar ist.

Ausführlichere Versuche zu dieser Frage haben Smithells, Dawson und Wilson [24] angestellt. Ihre frühere Versuchsanordnung mit zwei glühenden Elektroden im Dampfraum der Flamme wurde nur da-

1) Unter Berücksichtigung der Leitung der reinen Flamme.
2) In willkürlichen Einheiten.

durch modifiziert, daß die abwechselnde Zufuhr von Chloroformdampf ermöglicht wurde. Über die Menge des zugeführten Dampfes machen sie nur die Angabe, daß die Flamme jeweils völlig entleuchtet wurde[1]). Die in der Hauptsache mit den Chloriden und teilweise den Nitraten von Lithium, Kalium und Cäsium und den Elektrodenspannungen von 0,227 bis 5,6 Volt durchgeführten Messungen ergaben, daß die Zuführung von Chloroform die mit der größeren Elektrodenspannung erhaltenen Stromstärken eher etwas steigerte als verringerte, während bei der kleinsten Elektrodenspannung durchweg eine kleine Verminderung der Stromstärke auftrat.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte Fredenhagen [91], der die Wirkung einiger Salze in der gewöhnlichen Bunsenflamme, der Kohlenoxyd- und der Chlor-Wasserstoff-Flamme verglich. Als Elektroden dienten ihm zwei Platinschleifen in 1,5 cm gegenseitigem Abstand, die so eingeführt wurden, daß sie in allen drei Flammen möglichst gleich hell glühten. Das betreffende Salz wurde als Perle in die Flamme eingeführt, wobei leider nicht angegeben wird, ob die Elektroden vom Salzdampf bespült waren. Die benutzten Salze waren die Chloride des Lithiums, Strontiums und Kupfers. Die von ihnen unterhaltenen Ströme waren beim Lithium am größten, beim Kupfer am kleinsten. Ein Einfluß der Flamme trat aber weder in den Relativwerten noch in den Absolutwerten der Stromstärken auf. Wenn dies Ergebnis auch, da weder die Verdampfungsgeschwindigkeit noch die Stellung der Perle berücksichtigt zu sein scheint, nur als erste Annäherung betrachtet werden kann, so scheint es doch zu zeigen, daß die elektrischen Vorgänge in den drei verschiedenen Flammen nicht sehr verschieden sein können.

Ein andres Ergebnis hatten demgegenüber die Versuche von Tufts [35, 37], bei denen die Anordnung mehrerer sich berührender Flammen benutzt wurde. Die mit zerstäubtem Kochsalz beschickten Elektrodenflammen enthielten CaO-Elektroden. Die zu untersuchenden Salze wurden in die Mittelflammen zerstäubt unter abwechselnder Zuführung von Chloroformdampf. Um ein Urteil über die Menge des eingeführten Chloroforms zu erhalten, wurden außer den Messungen der Stromstärke gleichzeitig solche der Helligkeit der Mittelflammen mit Benutzung einzelner Emissionslinien der betreffenden Metalle ausgeführt[2]). Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 6.

1) Vgl. D.

2) Über Leitfähigkeit und Helligkeit siehe noch die Bemerkung am Schlusse von Da.

Tabelle 6.

Salz	Der Chloroformdampf reduzierte die Helligkeit auf	Der Chloroformdampf reduzierte die Stromstärke auf
	Proz.	Proz.
Li Cl	64	62
Na Cl	78	73
Ca Cl$_2$	71 bis 51[1])	43

Hier macht sich also ein deutlicher, die Stromstärke verringernder Einfluß des Chloroforms geltend, und zwar scheint dieser etwa parallel zu gehen mit der Veränderung der Emission (der Fall $CaCl_2$ ist jedenfalls komplizierter, da beim Kalzium auch das Chloridspektrum in der Bunsenflamme auftritt).

Da bei diesen Versuchen eine Beeinflussung der Elektrodenwirkung durch das Chloroform bzw. die auftretenden Chloride als ausgeschlossen gelten kann, während dies bei den zuvor betrachteten Versuchen nicht (oder jedenfalls weniger) der Fall ist, so bleibt, falls unbeachtete Fehlerquellen keine ausschlaggebende Rolle spielen[2]), nur der Schluß, daß die elektrischen Vorgänge im Volumen des Dampfes durch Vermehrung des chemisch gebundenen Zustands der Atome offenbar eine Reduktion erfahren, während bei Mitwirkung der Elektroden Vorgänge hinzutreten, die diese Reduktion mehr oder weniger zu verdecken scheinen. Da, wie wir im nächsten Abschnitt zeigen werden, die Verhältnisse an den Elektroden gleichzeitig von mehreren Faktoren abhängen, so scheint es jedenfalls nicht berechtigt, aus den erstgenannten obigen Versuchen zu schließen, daß die Vorgänge an den Elektroden durch die Chlorzuführung keinerlei Veränderungen erfahren würden.

Daß die Verhältnisse an den Elektroden tatsächlich durch Chlor verändert werden, zeigen die früher (Ib) erwähnten Versuche von Franck und Pringsheim, und in gleichem Sinne sprechen die Beobachtungen Moreaus über die Beeinflussung durch Brom, wenn wir bisher auch noch nicht entschieden haben, ob es sich dabei um direkte Änderung der elektrischen Vorgänge an der Elektrodenoberfläche handelt, oder ob die Veränderung der Elektrodengefälle bzw. Stromstärken erst indirekt über einen andren Vorgang erfolgt. Würde man es als festgestellt betrachten, daß die Volumenwirkung eines Dampfes durch

1) Gemessen an der roten bzw. grünen Bande.

2) Nach Fredenhagens Meinung soll Kühlung der Flammen durch das Chloroform in Betracht kommen.

sehr viel Chlorzusatz nahe völlig verschwände, so wäre aus den Beobachtungen von Smithells ... jedenfalls zu entnehmen, daß die Elektrodenwirkung nicht in gleichem Maße reduziert werden würde. Diesen Schluß hat bereits Lenard [67, Anm. 17] gezogen und seine hieraus abgeleiteten Folgerungen mit anderweitiger Erfahrung in Einklang gefunden.

II. Feldverteilung.

Betrachten wir die Flamme zwischen den Elektroden bezüglich ihrer dielektrischen Eigenschaften als homogen, so wird die Feldverteilung nach der Poissonschen Gleichung $\Delta\varphi = -4\pi\varrho$ durch die Raumdichte ϱ der freien Elektrizität und die Grenzbedingungen eindeutig dargestellt. Sehen wir von besonderen geometrischen Verhältnissen ab und nehmen dementsprechend φ als nur mit einer Koordinate variabel an, so wird also $\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -4\pi e(n_1 - n_2)$ und demnach das Feld unter Hinzunahme der Elektrodenspannung als Grenzbedingung durch die Differenz $(n_1 - n_2)$ bestimmt, d. i. durch den Überschuß der an der betr. Raumstelle vorhandenen Dichte der Elektrizitätsträger des einen Vorzeichens gegenüber der Trägerdichte des entgegengesetzten Vorzeichens.

Ist sowohl die Art der Bildung als diejenige der Beseitigung der Elektrizitätsträger im betrachteten Volumen bekannt, so kann auf dieser Grundlage die Potential- bzw. Feldverteilung theoretisch ermittelt werden. Dies Problem ist für den allgemeinen Fall eines durch Bestrahlung leitend gemachten Gases eingehend von J. J. Thomson behandelt worden, worauf wir unter Hinweis auf dessen Zusammenstellung[1]) [Buch 1903 u. 1906] hier nicht näher einzugehen haben.

Umgekehrt kann aus der experimentell ermittelten Feldverteilung auf die Verteilung freier Elektrizität zwischen den Elektroden geschlossen und daraus die Kenntnis der Flammenvorgänge ergänzt werden. Als wenigstens in qualitativer Hinsicht bekannt kann hierfür die räumliche Verteilung der Trägerbildung gelten. Eine solche findet nach den Ergebnissen der bisherigen Betrachtung sowohl im Volumen des Dampfes als an den Elektroden statt. Der Volumenvorgang muß jedenfalls zum Auftreten der gleichen Anzahl beider Trägersorten führen, und ein Überschuß der einen Sorte könnte nur durch verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Sorten herbeigeführt werden. Der Elektrodenoberflächenvorgang besteht in einer Erzeugung von Elektri-

1) Siehe auch H. Starke [32] und G. Mie, Ann. d. Phys. 13, 857, 1904.

zitätsträgern an der Oberfläche, da eine Änderung des Elektrodenwiderstands nach Obigem nur durch eine Veränderung der freien elektrischen Raumdichte in der Umgebung der Elektroden möglich ist.

Die vielfach durchgeführten Untersuchungen der Potentialverteilung in der Flamme ergaben übereinstimmend folgenden Verlauf:

In der reinen Flamme und mit glühenden[1]) reinen Elektroden findet sich bei mittleren Elektrodenspannungen ein sehr starker Potentialabfall in der unmittelbaren Nähe der Kathode, dann ein sehr kleines nahezu konstantes Gefälle im Flammenvolumen mit einem anschließenden etwas stärkeren Abfall nach der Anode. Die Kurve des Potentialverlaufs besitzt darnach, wie es im Falle des Vorhandenseins einer Volumenwirkung zu erwarten ist, einen Wendepunkt, an dessen Stelle die freie Raumladung den Wert Null besitzt, während nach der Seite der Kathode hin ein Überschuß an positiver, nach der Anode hin aber ein Überschuß von negativer Elektrizität im Raume vorhanden ist. Unmittelbar an der Kathode findet sich eine Schicht intensiver positiver Ladung, während an der Anode eine Schicht schwächerer negativer Ladung auftritt. Im ganzen erscheint hiernach in der Flamme ein Überschuß an positiver Elektrizität, wie dies auch schon früher aus der Ablenkung der Flamme im elektrischen Felde zu schließen war. Da dieser Überschuß nicht die Folge einer bevorzugten Erzeugung positiver Träger sein kann, so muß geschlossen werden, daß die Fortführung der negativen Träger im elektrischen Felde schneller erfolgt als diejenige der positiven. Das überwiegende Auftreten des Kathodengefälles erscheint darnach als Folge überwiegender Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Elektrizitätsträger.

Mit wachsender Elektrodenspannung wächst das Kathodengefälle, dehnt sich aber in der Breite langsam aus, so daß auch im Flammeninnern ein stärkeres Gefälle auftritt, das zu gesteigerter Wanderung der Elektrizitätsträger führt.

Bei sinkender Elektrodenspannung wird das Feld an allen Stellen beträchtlich kleiner und dadurch die Wanderungsgeschwindigkeit der langsameren positiven Träger so gering, daß die Zahl derselben, die ohne Zusammentreffen mit negativen Trägern, d. h. ohne vorherige Neutralisation, zur Kathode gelangt, schnell abnimmt. Infolgedessen geht das Kathodengefälle bei kleinen elektromotorischen Kräften auf sehr kleine Werte zurück, während an der Anode infolge

---

1) Den Fall gekühlter Elektroden betrachten wir durch die früheren Darlegungen (Ib) als erledigt.

immer noch häufigerer Ankunft negativer Träger ein deutliches Gefälle bestehen bleibt. Dieses Gefälle wird um so ausgeprägter erscheinen können, je mehr unmittelbar an der Anode der Übertritt der negativen Träger zu ihr erschwert wird, also durch Erniedrigung ihrer Temperatur. Auf diese Weise dürfte der von Marx [34, 40] vertretene Einfluß der Anodentemperatur bei kleinen Spannungen zu deuten sein[1]).

Das gut homogene Feld im Flammeninnern zeigt sich bei kleinen Elektrodenspannungen diesen proportional; es ist außerdem dem Elektrodenabstand umgekehrt proportional. Man kann mit diesem Feld,

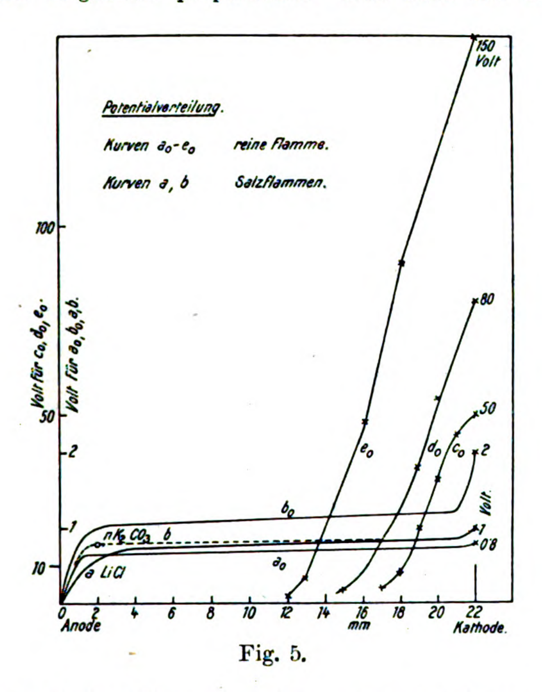


Fig. 5.

von einem Reduktionsfaktor abgesehen, also so rechnen, als bestehe Homogenität im ganzen Raum zwischen den Elektroden (diese nicht zu klein vorausgesetzt).

Eine graphische Darstellung der bisher besprochenen Verhältnisse gibt Fig. 5, die den Beobachtungen von Wilckens [68] entnommen ist.

Es werde nun ein Salzdampfstreifen derart zwischen den Elektroden in der Flamme angenommen, daß die Elektroden nicht berührt werden. Der Dampf kommt in diesem Falle im allgemeinen an

1) Bezüglich weiterer Vorstellungen siehe auch Cf.

Stellen sehr geringer Feldstärke, und der Vorgang der Rekombination der im Volumen gebildeten Elektrizitätsträger wird denjenigen der elektrischen Wanderung stark überwiegen. Es kann daher auch weder die Zahl noch die Geschwindigkeit der für den Elektrizitätstransport in Betracht kommenden Träger erheblich werden; die Stromstärke wird durch das eingeführte Salz nicht stark verändert, wie es der früheren Beobachtung entspricht. Auch die Potentialverteilung wird keine wesentliche Veränderung erfahren, da die Zahl der an die Elektroden, namentlich die Kathode, gelangenden neugebildeten Träger nur gering bleibt. Eine deutlichere Beeinflussung des Potentialverlaufs ist nur bei sehr intensiv der Volumenwirkung unterworfenem Dampf, wie etwa einem Kaliumdampfstreifen, zu erwarten, wo zwar — da das Feld am Ort des Dampfstreifens stark reduziert wird — die elektrische Wanderung ebenfalls keine merkliche Rolle spielt, dagegen die Diffusion der Träger, ihrer großen Konzentration im Streifen selbst wegen, wesentliche Bedeutung erlangen kann. Befindet sich ein solcher Dampfstreifen in der Nähe der Kathode, so wird eine merkliche Reduktion des Kathodengefälles zu erwarten sein[1]), ist er dagegen näher an der Anode, so wird man annehmen müssen, daß der Raum zwischen dem Dampfstreifen und der Anode sich infolge der Diffusion mit positiven Trägern anreichert, während die negativen ihrer größeren Diffusion und Wanderung wegen an die Anode selbst und zum Teil aus dem Feldraum heraus gelangen. Das Feld zwischen Dampfstreifen und Anode kann hierdurch praktisch verschwinden, wie dies die ebenfalls den Messungen von **Wilckens** entnommene Fig. 6 zeigt.

Es werde jetzt der **Salzdampf** in der Flamme in **gleichmäßiger Verteilung** vorausgesetzt, so daß die **Elektroden** von ihm **bespült** werden. Dann ändert sich nach der früheren Erfahrung wesentlich der Kathodenwiderstand. Zur Erklärung muß eine überwiegende Neubildung negativer Träger als Resultat der Oberflächenwirkung angenommen werden, so daß eine teilweise Neutralisation der positiven Trägerschicht, infolgedessen eine Verringerung des Kathodengefälles, daher eine Steigerung des Feldes im Flammeninnern und daher auch eine vermehrte Ausnutzung der im Volumen erzeugten Träger zum Stromtransport stattfindet. Es ist also die Steigerung der Stromstärke hier nicht etwa **direkte** Folge des Hinzukommens einer neuen Trägerquelle, da diese Steigerung im wesentlichen durch solche Träger erfolgt, die ohnedies gebildet wurden, aber jetzt erst, der Rekombination

1) So erklärt sich die frühere Feststellung **Andrades** (I b).

entzogen, sich am Elektrizitätstransport wirksam beteiligen können. Bei sehr kleinen Elektrodenspannungen, wo die positive Kathodenschicht nahezu fehlt, ist ein Einfluß des Salzdampfes auf das Kathodengefälle nicht zu erwarten; dagegen kann das Anodengefälle wegen vermehrten Auftretens negativer Träger eine Steigerung erfahren, wie dies aus Fig. 5 auch hervorgeht.

Ebenso wie die Bespülung der Kathode mit Salzdampf, wirkt, nur noch in stärkerem Maße, die Verwendung einer Oxydkathode. Die intensive Bildung negativer Träger an ihrer Oberfläche führt zu nahe völliger Neutralisation der positiven Schicht und daher — bei konstant bleibender Elektrodenspannung — zum Auftreten wesentlich verstärkter

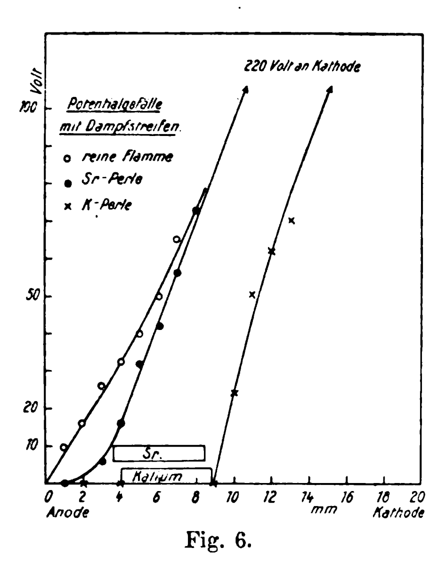


Fig. 6.

Felder im Flammeninnern und an der Anode. Im Falle intensiver Volumenwirkung des angewandten Dampfes kann allerdings eine verstärkte Ansammlung positiver Träger an der Kathode stattfinden, so daß das Kathodengefälle gegenüber demjenigen bei reiner oder mit wenig leitendem Dampf erfüllten Flamme anwachsen wird, wie dies die Beobachtung tatsächlich zeigt (vgl. z. B. Moreau [63]).

Entsprechend der erkannten schnelleren Wanderung der negativen Träger wird der durch die Stromstärke meßbare Elektrizitätstransport überwiegend von diesen besorgt. Infolge der gleichzeitig stattfindenden Rekombinationen von positiven und negativen Trägern wird immer nur ein Teil der vorhandenen Träger zum Stromtransport ausgenutzt. Bei

Elektroden mit geringer Oberflächenwirkung[1]) wird dieser Teil, da das Feld im Flammeninnern immer nur einen sehr kleinen Bruchteil des Feldes in der Elektrodennähe ausmacht, sehr klein sein und mit gesteigerter Elektrodenspannung nur langsam anwachsen. Das Auftreten eines sog. Sättigungsstromes, dessen Größe die Anzahl der pro Zeiteinheit im Dampfvolumen gebildeten Elektrizitätsträger jedes Vorzeichens angeben würde, ist daher kaum zu erreichen, falls nicht die Gesamtzahl der gebildeten Träger eine sehr kleine ist, wodurch die Rekombination stark verringert wäre.

Das Vorstehende läßt die weitere Folgerung zu, daß ebenso wie durch Neubildung von Trägern an gewissen Raumstellen so auch durch Änderung der Trägergeschwindigkeit die räumliche Verteilung derselben und damit die Verteilung des Feldes variierbar ist. Jede Verringerung der relativen Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Träger beispielsweise muß eine Verringerung des Kathodengefälles und eine Steigerung des Anodengefälles zur Folge haben. Dieser Fall tritt tatsächlich auf bei Chlor- und Bromzusatz zur Flamme (vgl. Ib und c), und es ist auch von Franck und Pringsheim für die Chlorflamme die starke Verringerung der Beweglichkeit der negativen Träger nachgewiesen worden, worauf wir im folgenden Abschnitt zurückkommen werden.

Die vorstehend mitgeteilten Betrachtungen sind noch frei von jeder besonderen Vorstellung über die Bildungsweise der Elektrizitätsträger. Sie werden durch näheres Eingehen auf den Mechanismus der Trägerbildung eine Verfeinerung erfahren können, wie an späterer Stelle (Ca und f) zu zeigen sein wird. Grundlegend hierfür sind die Untersuchungen des folgenden Abschnitts.

III. Spezifische Wanderungsgeschwindigkeit und Natur der Elektrizitätsträger.

Die Kenntnis der Wanderungsgeschwindigkeit der Elektrizitätsträger im Einheitsfeld ist von besonderer Bedeutung deshalb, weil aus ihr die Natur der Träger, ihre Größe bzw. ihre Ladung, zu erkennen ist. Die hierfür maßgebende Beziehung ist bereits im Jahre 1900 von Lenard angegeben worden[2]) für den Fall, daß die Träger als mit der

1) Wo der Volumeneffekt ungetrübt in Erscheinung tritt. Über die komplizierende Wirkung glühender Elektroden siehe noch Cf.

2) Eine Zusammenstellung anderer Formeln für die Wanderungsgeschwindigkeit, mit ungenügender Grundlage, siehe A. Becker, Ann. d. Phys. **36**, 217, 1911 und P. Lenard [64] S. 395, 402, 406. Vgl. auch Ce im Folgenden.

Ladung e versehene Teilchen beliebiger Masse (M_t) und Größe betrachtet werden können, die sich nach Art von Gasmolekülen zwischen den anderen Gasmolekülen bewegen. Nach ihr ist

$$w = \frac{e}{Ds^2 \cdot W} \frac{1+\mu}{2\pi\sqrt{\mu}},$$

wenn D die Dichte des Mediums, in dem sich der Träger bewegt,
s die Radiensumme von Träger und Gasmolekül,
W die mittlere ungeordnete Geschwindigkeit der Gasmoleküle,
$\mu = \frac{M_t}{M_t + M}$ ein Massenverhältnis darstellt und
M die Masse der Gasmoleküle.

Wir legen diese Gleichung der folgenden Betrachtung der Wanderungsgeschwindigkeiten zugrunde, wobei sich näher zeigen wird, wie weit die für letztere maßgebenden Trägerkonstanten (namentlich e und μ) durch die Verhältnisse in der Flamme in bestimmter Weise zu modifizieren sind. Die hierbei sich ergebende Kenntnis schließt das Verständnis der gesamten elektrischen Flammenvorgänge ein.

Die Anwendung der Gleichung setzt außerdem die Kenntnis einiger für die Flamme charakteristischen Konstanten voraus, nämlich der Dichte D, der mittleren molekularen Geschwindigkeit W, die beide Funktionen der Temperatur sind, und des (mittleren) Radius des Flammengasmoleküls, der aus der Konstanten der inneren Reibung herleitbar ist. Wir werden die Ermittlung dieser Konstanten unter E gesondert betrachten.

Die Methoden der Wanderungsgeschwindigkeitsmessungen beruhen im allgemeinen auf der Ermittlung des Weges, den die Träger unter gleichzeitiger Wirkung der sie bewegenden Gasströmung und eines entgegen oder quer gerichteten elektrischen Feldes zurücklegen. Die vielfach unkritische Verwendung dieser Methode hat in vielen Fällen das Erkennen der wahren Verhältnisse verhindert. Es ist insbesondere zu beachten, daß dieser Methode die Voraussetzung zugrunde liegt, daß die der Beobachtung unterliegenden Träger während der Dauer ihrer Untersuchung entweder völlig konstant bleibende oder in so raschen Wechseln sich wiederholende Eigenschaften besitzen, daß mit einem Mittelwert ihres Zustandes gerechnet werden kann. Im ersten Fall ist die gemessene Wanderungsgeschwindigkeit die wahre, dem betreffenden Zustand zugehörige, im zweiten Fall ist sie ein Mittelwert über verschiedene wahre Geschwindigkeiten, welch letztere für sich nicht beobachtbar sind, aber aus jenem Mittelwert mit Zuhilfenahme anderer Daten erschlossen

werden können. Treffen diese Voraussetzungen nicht zu, so muß die Messung zu völlig undefinierten Ergebnissen führen (vgl. III b). Andererseits hängt die Genauigkeit der quantitativen Angaben von der Sicherheit der Bestimmung der Flammengasgeschwindigkeit ab, die wir ebenfalls unter E näher betrachten. — Einige Messungen stützen sich auf die Potentialverteilung in der Flamme und auf Einwirkungen eines Magnetfeldes auf die Trägerbewegung.

a) Positive Elektrizitätsträger.

Die ersten Messungen der im Flammeninnern auftretenden Trägerbeweglichkeiten hat H. A. Wilson [25] ausgeführt. Er stellte zwei Drahtnetze in gegenseitigem Abstand von einigen Zentimetern übereinander in der Flamme auf, verband das obere mit dem positiven Pol einer andererseits geerdeten Spannungsquelle, während das untere über ein Galvanometer zur Erde geleitet war. Er brachte dann unter die Anode eine Salzperle und bestimmte diejenige kleinste Spannungsdifferenz der beiden Netze, welche gerade genügte, die im Salzdampf erzeugten positiven Träger der Flammenströmung entgegen ans untere Netz zu treiben, was an einem dann plötzlich verstärkten Anwachsen der Stromstärke erkennbar wurde. In diesem Grenzfall mußte die im wirksamen Feld auftretende Wanderungsgeschwindigkeit der Träger derjenigen der Flammenströmung entgegengesetzt gleich sein. War die letztere und ebenso das elektrische Feld bekannt, so konnte hieraus die Wanderungsgeschwindigkeit im Einheitsfeld bestimmt werden. Als Flammengeschwindigkeit hat Verf. denjenigen Wert benutzt, der sich aus der der Flamme zugeführten Leuchtgas- und Luftmenge und dem Brennerquerschnitt ergab und daher sicherlich unzutreffend ist. Zur Ermittlung des in Betracht kommenden Feldes wurde die Potentialverteilung zwischen den beiden Netzen bei Abwesenheit des Salzdampfes mit Sonde gemessen und angenommen, daß der kleinste Wert des Feldes der maßgebende sei. Auf diese Weise fand sich für die positiven Träger aller Alkalimetalle der gemeinsame mittlere Wert der spezifischen Wanderungsgeschwindigkeit $w_+ = 62$ cm/sec pro Volt/cm.

Hierzu ist zunächst zu bemerken, daß die benutzte Methode im Falle gleichzeitigen Vorhandenseins verschiedener Trägergeschwindigkeiten nur Angaben für die schnellsten Träger zuläßt. Andererseits ist als maßgebendes Feld für die kompensierte Trägergeschwindigkeit derjenige kleinste Wert anzunehmen, der bei Gegenwart des Salzdampfes und der gefundenen Grenzspannung unterhalb derjenigen Schicht auftritt, bis zu welcher bei fehlendem Feld keine merkliche Trägermenge

durch Diffusion hingelangt. Da der von Wilson benutzte Wert ein ganz in der Nähe der Anode gefundener ist, also einer Stelle zugehört, an der sich darnach die Salzperle befand, so ist, wie bereits Andrade [58] bemerkt hat, die von ihm getroffene Wahl des Feldwertes als unzulässig zu bezeichnen (sie wäre nur dann richtig, wenn die Träger nicht im Volumen des Dampfes sondern an der Anode erzeugt würden, was nicht zutrifft).

Auf ganz anderer Grundlage hat bald darnach (1900) Marx [27] Trägergeschwindigkeiten zu ermitteln versucht. Er bestimmte mit möglichster Genauigkeit die Potentialverteilung zwischen den Elektroden in der Flamme bei Benutzung kleiner Elektrodenspannungen, um in der Hauptsache ausschließlich mit dem Volumeneffekt rechnen zu können, und berechnete hieraus und aus der gleichzeitig gemessenen Stromstärke die spezifische Trägergeschwindigkeit nach bekannten Beziehungen der J. J. Thomsonschen Theorie. Er fand für die positiven Träger zwischen 120 und 340 cm/sec pro Volt/cm liegende Werte.

Da die inhomogenen Verhältnisse der Flamme den Voraussetzungen der Theorie nur wenig entsprechen, die Potentialmessung außerdem keiner sehr großen Genauigkeit fähig ist, und namentlich der Einfluß der Flammengasströmung nicht eliminierbar war, so können die Ergebnisse als höchstens der Größenordnung nach maßgebend betrachtet werden, wie Verf. selbst auch bemerkt.

Auf gleichem Prinzip beruhende Messungen hat Child[1]) ausgeführt, der eine Reihe von Bunsenflammen zwischen zwei Kondensatorplatten stellte und die Potentialverteilung mit Tropfkollektor untersuchte. Die Homogenität des in Betracht kommenden Raumes ist hier noch weniger gewahrt. Es fand sich $w_+ = 2{,}2$ cm/sec : Volt/cm.

Im Jahre 1902 machte Lenard [30] die wichtige Beobachtung, daß der gefärbte Dampfstreifen, der bei Einführung einer Salzperle in die Bunsenflamme auftritt, eine deutliche Ablenkung nach der negativen Seite erfährt, wenn die Flamme zwischen zwei stark entgegengesetzt aufgeladene Metallplatten gebracht wird. Die Wanderung der im Dampfstreifen gebildeten positiven Elektrizitätsträger wird hier an der Neigung des Streifens direkt sichtbar und dann auch meßbar.

Als zunächst auffallendes Ergebnis fand sich, daß eine Ablenkbar-

1) C. D. Child, Die Geschwindigkeit der aus einer Flamme entnommenen Ionen. Phys. Rev. 12, 65—83, 1901. Diese Arbeit war dem Ref. leider nicht im Original zugänglich, und es kann daher nicht beurteilt werden, ob die gemessenen Werte den in der Flamme befindlichen oder den aus ihr heraustretenden Trägern zuzuschreiben sind.

keit nicht zu erkennen ist, wenn der Dampf sich ausschließlich im Saum der Flamme befindet. Erst bei tieferem Einführen der Perle, wenn die Salzdämpfe den äußeren Flammenmantel erreichen, beginnt, ziemlich plötzlich einsetzend, die Wanderung[1]). Im Saum der Bunsenflamme sind also offenbar keine oder zum mindesten sehr wenige Elektrizitätsträger vorhanden, wie auch daraus folgt, daß die Leitfähigkeit der reinen Flamme kaum merklich geändert wird, wenn der Salzdampf sich nur im Saum befindet.

Die im gleichen Felde auftretende Neigung des Dampfstreifens hängt von der Natur des benutzten Salzes ab. Die untersuchten Substanzen, nach zunehmender Neigung geordnet, waren:

Borsäure
Lithiumkarbonat
Natriumsilikat
Strontiumchlorid, ausgeglüht
Bariumchlorid, „
Natriumchlorid
Kalziumchlorid, frisch
Kupferchlorid
Thalliumchlorid
Kaliumchlorid
Rubidiumchlorid.

Die Alkalimetalle zeigen darnach um so stärkere Wanderung im Felde, je höher ihr Atomgewicht. Allerdings scheint auch die Natur des Säurerestes nicht ganz ohne Einfluß zu sein, wie der Vergleich von Natriumsilikat und Natriumchlorid zeigt. Auch Bariumchlorid zeigte anfänglich stärkere Wanderung als im ausgeglühten Zustand. Das Hinzubringen von Salzsäure in die Nähe der Perlen führte allgemein zu verstärkter Neigung des Dampfstreifens.

Eine offenbar hiermit zusammenhängende Erscheinung hat Lenard später [42] mitgeteilt. Sie besteht darin, daß die Wanderung der Träger einer Substanz vermehrt wird, wenn gleichzeitig andere wanderungsfähige Dämpfe der Flamme zugeführt werden. Enthielt beispielsweise eine Borsäureperle *K*, *Na* oder *Li*, so zeigte sich die elektrische Wanderung der grünen Borsäuredämpfe merklich verstärkt. Die gleiche Erscheinung fand sich beim roten Dampfstreifen von Li_2CO_3 bei Natriumzusatz. (Weiteres siehe im folgenden unter Ebert, der hieran anknüpfte.)

Da die Wanderung unabhängig ist von der Gegenwart glühender Elektroden oder anderer glühender fester Körper, indem sie in gleicher Weise beobachtbar wird, wenn das Salz ohne Zuhilfenahme eines festen Körpers in die Flamme eingeführt wird, so zeigte sich das Auftreten

1) Über die Beziehungen der Erscheinung zur Lichtemission siehe D.

der Elektrizitätsträger hier zum erstenmal als ein reiner, von Elektrodenwirkung unabhängiger Volumeneffekt im Dampf selbst.

Ist v die Geschwindigkeit der Flammenströmung, F das an der Stelle des Dampfstreifens herrschende, mit Sonden meßbare Feld, α der beobachtete Neigungswinkel des Dampfstreifens gegen die Vertikale und α_0 der Ablenkungswinkel der reinen Flamme im Feld der Kondensatorplatten, so wird die spezifische Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger im Dampfstreifen

$$w_+ = v \cdot \frac{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha_0}{F} .$$

Lenard hat eine solche Bestimmung mit Lithiumkarbonat ausgeführt und den von den Ergebnissen der vorhergehenden Untersuchungen auch in der Größenordnung gänzlich abweichenden Wert $w_+ = 0{,}08$ cm/sec pro Volt/cm erhalten.

Was zunächst die große Abweichung betrifft, die kaum lediglich durch die Unsicherheit der älteren Messungen erklärt werden dürfte, so war die Annahme des Vorhandenseins verschiedener Trägergeschwindigkeiten, von denen die älteren Messungen nur die schnellsten anzeigten, möglich. Daß neben den von ihm nachgewiesenen tatsächlich noch schnellere positive Träger (Träger II. Art) vorhanden sein könnten, hat Lenard dabei aus mehreren Anzeichen bereits vermutet.

Versucht man, aus dem erhaltenen Wert mit Hilfe der Lenardschen Formel die Größe der Träger zu berechnen, so findet sich, daß diese etwa 10 mal größer ist als für Atome zu erwarten, was weder mit der Beschaffenheit des Spektrums noch der Höhe der Temperatur vereinbar scheint. Lenard hat diese Schwierigkeit in der Vorstellung durch die fundamentale Annahme beseitigt, daß das Metallatom[1]) als Träger zu betrachten sei, der aber seine Ladung (nämlich diejenige eines Elementarquants) nicht dauernd trage, sondern nur zeitweilig, so daß im Mittel nur ein geringer Überschuß an positiver Ladung vorhanden sei[2]). Gleichzeitig wird die elektrolytische Dissoziation als Ursache der Trägerbildung ausgeschaltet[3]) und die auch für

1) Vgl. auch die spätere Vertiefung der Kenntnis der positiven Träger unter C.

2) Die Bahn des in der Flamme aufsteigenden Trägers ist darnach gewissermaßen als treppenförmig anzusehen. Da der Dampfstreifen auch auf seiner der positiven Elektrode zugekehrten Seite kontinuierlich abgelenkt erscheint, muß angenommen werden, daß die Zahl der Stufen auf der Länge des Streifens, also die Anzahl der sekundlichen Ladungswechsel, eine sehr große ist.

3) Siehe Näheres unter C a.

die Leitfähigkeit gewöhnlicher Gase als maßgebend erkannte Emission negativer Quanten von den Atomen bzw. Molekülen des Gases[1]) als Bildungsursache der Flammenträger bezeichnet. Es ist dann anzunehmen, daß der positive Elektrizitätsträger der metalldampfhaltigen Flamme durch Heraustreten eines Elementarquantes aus dem Metallatom entsteht, daß dieser aber darnach auch wieder Quanten aufnimmt und dadurch bis zum abermaligen Verlust eines Quantes neutralisiert wird. Einen weiteren Anhalt für diese Annahme boten die Geschwindigkeitsmessungen der negativen Träger in der Flamme, auf die wir im folgenden Abschnitt eingehen. Auf die Metallatome als Zentren der Quantenemission weist bereits die von Arrhenius gefundene Tatsache hin, daß allein von der Zahl und Natur der Metallatome in salzhaltigen Flammen deren besonderes Leitvermögen abhängt.

Das Problem der Flammenleitung hat durch diese neuen Vorstellungen eine wesentliche Förderung erhalten.

Nahe gleichzeitige Untersuchungen der Wanderungsgeschwindigkeit hat Moreau [29, 31] ausgeführt. Er benutzte die bereits erwähnte Anordnung zweier sich berührender Flammen, deren eine, die Anode enthaltende das zu untersuchende Salz durch Zerstäubung zugeführt erhielt, während die andere, reine Flamme, die Kathode aufnahm. Wurden durch Anlegen einer Potentialdifferenz an die Elektroden positive Träger in die reine Flamme überführt, so mußten diese unter der gleichzeitigen Wirkung von Flammenströmung und quer gerichtetem Feld nach oben geneigte Bahnen beschreiben und konnten dabei je nach Höhe der Spannung von der Kathode abgefangen oder von der Flammenströmung nach oben entführt werden. Durch Aufsuchen der Grenzspannung, für welche gerade ein Abfangen von Trägern durch die Kathode begann, und welche aus der gleichzeitigen starken Steigerung der Stromstärke zu erkennen war, konnte mit Berücksichtigung der geometrischen Dimensionen, der Flammengeschwindigkeit[2]) und des maßgebenden Feldes die spezifische Wanderungsgeschwindigkeit bestimmt werden. Moreau hat hierbei Homogenität des Feldes zwischen den Elektroden angenommen, da er glaubte, daß eine durch die zweifellos vorhandene Inhomogenität desselben gebotene Feldmessung ebensowenig zuverlässig wäre. Er fand für Kalium $w_+ = 83$ cm/sec, für Natrium $w_+ = 75$ cm/sec für 1 Volt/cm, machte aber für die Verschiedenheit beider Werte nur die Versuchsungenauigkeit verantwortlich. Das mit

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12, 475, 1903.
2) Deren Messung siehe E.

Wilsons Wert nahe übereinstimmende Ergebnis stützt die Annahme des Vorhandenseins verschiedener Trägergeschwindigkeiten. Auch im gegenwärtigen Fall werden nur die schnellsten gemessen. Als positiven Träger denkt sich hier Moreau eher den Säurerest des Salzes als das Metall.

Später[1]) (1912) hat Moreau [63] seine Messungen mit der alten Anordnung wiederholt, suchte sie aber jetzt durch Berücksichtigung der Feldverteilung zu verbessern. Als Kathode wurde zur Herabsetzung des Kathodengefälles eine *CaO*-Elektrode benutzt. Seine neuen Ergebnisse sind die folgenden:

für	*Rb*	*K*	*Na*	*Li*	*Ca*	*Ba*	*Sr*	
u_+	13	13	12,7	9,2	14	9	9	cm/sec für 1 Volt/cm.

Er mißt auch jetzt den kleinen Verschiedenheiten keine Bedeutung zu und betrachtet den Mittelwert als maßgebend für alle untersuchten Metalle. Ein Einfluß der Natur des Metalls wird also als nicht vorhanden angenommen.

Die Ursache des großen Unterschiedes der neuen Werte gegen die früheren sieht Moreau in der verschiedenen Temperatur der Flammen in beiden Fällen. Für die frühere gibt er 1650^0, für die jetzige 1400^0 C an, gemessen mit Thermoelement. Verf. glaubt, daß sich die positiven Träger mit einer mit abnehmender Temperatur rasch wachsenden Salzschicht umgeben, so daß ihre Beweglichkeit aus diesem Grunde Funktion der Temperatur werde.

Zu ähnlichen Vorstellungen gelangte etwas früher (1911) Lusby [57], der die alten Wilsonschen Messungen unter Benutzung der bei Anwesenheit des Salzes vorhandenen Feldverteilung wiederholte, wobei er aber ebenfalls irrtümlicherweise annahm, daß der Gradient innerhalb des Dampfes der maßgebende sei.[2]) Auch die Flammengeschwindigkeit wurde wieder unzutreffend aus der dem Brenner zuströmenden Gasmenge berechnet. Verf. führte die Messungen bei verschiedenen Flammentemperaturen durch, die er durch Änderung des Gas-Luft-Gemischs und durch Änderung der Maschenweite des unteren Netzes herstellte und mit Thermoelement maß. Die Genauigkeit dieser Temperaturangaben ist hier eben-

1) Wir weichen hier absichtlich des sachlichen Zusammenhanges wegen von der historischen Reihenfolge etwas ab, setzen dafür zur Erkennung der letzteren die jeweilige Jahreszahl hinzu und verweisen im übrigen auf die historisch richtige Reihenfolge der folgenden Arbeiten im Literaturverzeichnis.

2) Die Meßergebnisse wurden infolgedessen, wie Andrade zeigte, mindestens im Verhältnis 1 : 70 gefälscht.

sowenig wie bei Moreau einer kritischen Beurteilung zugänglich, da die Verf. keinerlei Einzelheiten angeben[1]) und, wie es scheint, auch nicht berücksichtigt haben, obwohl diese bekanntlich bei Temperaturmessungen von Flammen mit Thermoelement eine das Ergebnis stark beeinflussende Rolle spielen. Verf. konstatiert eine beträchtliche Steigerung der Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger der Alkalisalzdämpfe von 6,2 bis 350 cm/sec pro Volt/cm, wenn die Temperatur von 1150 auf 1950° C wachse. Über 1300° C soll sich für alle untersuchten Salze die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit ergeben, woraus Verf. auf Identität des positiven Trägers aller untersuchten Substanzen glaubt schließen zu müssen. In Anbetracht der vielen, der Korrektion nachträglich kaum zugänglichen Mängel muß die Arbeit wohl als ungeeignet zu treffenden Schlüssen bezeichnet werden.

Während die letztgenannten Arbeiten sich in der Hauptsache mit der die neuere Kenntnis unbenutzt lassenden Wiederholung älterer Messungen begnügten und daher die Kenntnis der Eigenschaften der positiven Träger kaum in wesentlichen Punkten erweitert haben, hat Wilson [56] durch theoretische Betrachtung versucht, die einzelnen experimentellen Befunde, namentlich die scheinbare Unabhängigkeit[2]) der Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger vom Metall und die andererseits früher nachgewiesene Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Atomgewicht des Metalls, in Zusammenhang zu bringen und dadurch das Bild von der Trägernatur zu vervollständigen. Er gelangte hierbei, abgesehen von mehreren irrtümlichen Auffassungen[3]), zur Annahme der Lenardschen Vorstellung, daß der positive Träger als Metallatom zu betrachten sei, das nur einen, und zwar mit wachsendem Atomgewicht des Alkalis zunehmenden, Bruchteil der Zeit geladen ist.

Einen wesentlichen Fortschritt erbrachte erst die in den letzten Jahren reichlich ausgenutzte Anwendung der Lenardschen Dampfstreifen-Methode durch Ebert, Andrade und Wilckens.

Ebert [55] hat zuerst diese Methode zu systematischer Untersuchung der Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger benutzt und dabei mit besonderer Sorgfalt diejenigen Faktoren berücksichtigt, welche für die einwandsfreie Deutung der beobachtbaren Ablenkungen des Dampfstreifens von Bedeutung sind. Es sind dies die Flammen-

1) Wie namentlich Drahtdicke und Einführungsweise des Thermoelements in die Flamme; vgl. Ea.

2) Welche aber den Lenardschen Versuchen nicht entspricht.

3) Vgl. Andrade [58], Diss., S. 42 und Lenard [64], S. 402, Anm. 2.

geschwindigkeit und das elektrische Feld. Die Bestimmung der ersteren geschah nach den von Becker und von Andrade ausgearbeiteten Methoden [1]) und ist daher einwandsfrei. Da als wirksame Feldstärke für die Ablenkung diejenige in Betracht kommt, welche am Ort des abgelenkten Dampfstreifens bei seiner Gegenwart vorhanden ist und welche daher von der jeweiligen Lage und Beschaffenheit, insbesondere der Trägerdichte, des Streifens abhängt, so wurde gleichzeitig mit jedem Ablenkungsversuch eine Bestimmung dieser Feldstärke mit feinen Sonden ausgeführt. Erst durch die Zusammenstellung von Ablenkung und zugehörigem Feld war dann ein Schluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit möglich, während aus der Ablenkung allein keine Folgerung statthaft gewesen wäre.

Die Beobachtungen lieferten das wichtige Ergebnis einer Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der in der Zeiteinheit verdampfenden Menge des Salzes, d. h. auch von der Anzahl gleichzeitig vorhandener Elektrizitätsträger. Wie schon Lenard beobachtet hatte, zeigte sich ganz allgemein, daß die relativ starke Neigung eines von einer frisch eingeführten Salzperle aufsteigenden Dampfstreifens mit der Zeit abnahm in dem Maße, wie die verdampfende Menge des Salzes und damit die Dampfdichte im Streifen abnahm. Die gleichzeitige Messung der maßgebenden Feldstärke ließ daraus auf eine allmähliche Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit schließen, wie beispielsweise die mit einer $SrCO_3$-Perle erhaltenen Werte der Tab. 7, oder die zugehörige Fig. 7 zeigen, in welcher als

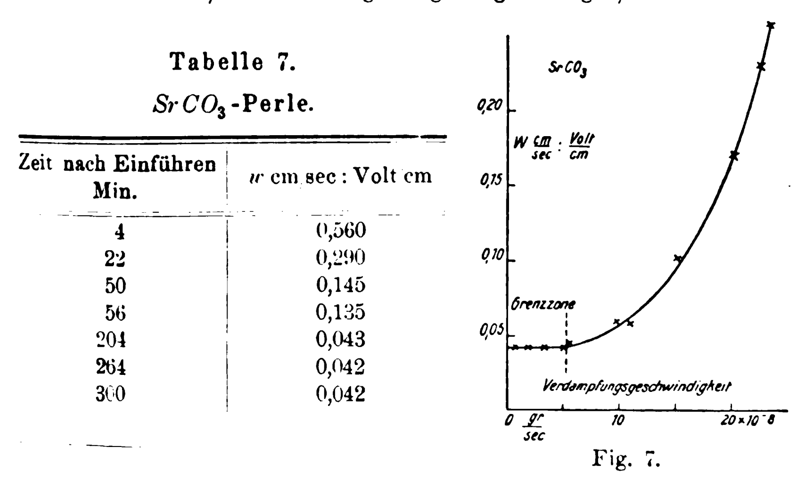


Tabelle 7.

$SrCO_3$-Perle.

Zeit nach Einführen Min.	w cm/sec : Volt/cm
4	0,560
22	0,290
50	0,145
56	0,135
204	0,043
264	0,042
300	0,042

Fig. 7.

1) Siehe die zusammenfassende Betrachtung E b.

Abszisse die gleichzeitig ermittelte Verdampfungsgeschwindigkeit des Salzes (verdampfte Menge pro Zeiteinheit) verzeichnet ist.

Während bei großen Dampfmengen die Wanderungsgeschwindigkeit rasch ansteigt, ist ihre Änderung beim Übergang zu kleineren Dampfmengen eine immer langsamere und verschwindet schließlich ganz für Dampfmengen, die unterhalb eines gewissen kleinen Werts liegen. Es existiert also für jede Substanz eine gewisse „Grenzzone“ geringen Metallgehalts in der Flamme, innerhalb welcher die Wanderungsgeschwindigkeit als eine Konstante erscheint. Für Strontium tritt der Grenzwert bei einer Metallkonzentration von $1{,}6 \times 10^{12}$ Atomen pro ccm der Flamme ein.

Welcher Art das die Konzentration steigernde Metall ist, scheint für die Erscheinung wenig Bedeutung zu haben. Die Versuche zeigten nämlich, daß beispielsweise die Wanderung eines Strontiumdampfstreifens einer $SrCO_3$-Perle in nahe gleicher Weise gesteigert wurde, ob lediglich die Strontiumdampfmenge vermehrt oder statt dessen der Flamme eine entsprechende Menge Natriumdampf zugeführt wurde. Es ließ sich auch feststellen, daß diese Wirkung des Natriums nicht etwa wesentlich eine die Verdampfungsgeschwindigkeit des Strontiumsalzes fördernde, indirekte ist, sondern daß das fremde Metall offenbar in derselben Weise wirkt wie das gleiche Metall, wozu allerdings in gewissen Fällen auch andere Einflüsse hinzutreten könnten.

Diese Feststellungen entsprechen den älteren analogen Beobachtungen Lenards, die jetzt unter dem veränderten Gesichtspunkt als Beispiele einer ganz allgemeinen Erscheinung in der beträchtlichen Metalldampf enthaltenden Bunsenflamme zu betrachten sind.

Ein Vergleich der Wanderungsgeschwindigkeiten verschiedener Metalle wird nach diesem Befund nur mit Zuhilfenahme einer theoretischen Bearbeitung möglich, welche die hier auftretenden Vorgänge berücksichtigt [vgl. C]. Am einfachsten liegen die Verhältnisse für die Grenzzone, d. h. im Gebiet von der Konzentration unabhängiger Wanderungsgeschwindigkeiten. Die Benutzung der gewöhnlichen Salze ist hierfür allerdings vielfach ihrer großen Verdampfungsgeschwindigkeit wegen ausgeschlossen. Während Strontium- und Bariumkarbonat leicht in der Flamme in Oxyd übergehen und dann nur geringe Verdampfung besitzen, hat Ebert zur Untersuchung des Natriums und Thalliums Glasperlen[1]) benutzen müssen. Auch bei der gewöhnlichen Glasperle war noch eine

1) Für Natrium aus gewöhnlichem Glas bestehend, für Thallium nach den alten Angaben von Lamy (Bull. Soc. chim. [5] 1869) aus Tl_2CO_3, Mennige und Quarz zusammengeschmolzen.

deutliche, bald einem Grenzwert zustrebende Abnahme der Wanderung mit der Dauer ihrer Benutzung erkennbar. Als Grenzwerte fanden sich für

Natrium $w_+ = 0{,}08$ cm/sec : Volt/cm
Thallium $= 0{,}098$
Strontium $= 0{,}042$.

Es zeigt sich also eine deutliche Abhängigkeit vom Metall, während die von Lenard beobachtete Abhängigkeit von der Art des Salzes auf die verschiedene Verdampfungsgeschwindigkeit und die dadurch bewirkte mehr oder weniger große Entfernung von der Grenzzone zurückzuführen ist.

Ein Schluß auf die Natur des Trägers erscheint nach der neuen Erfahrung jetzt schwieriger, da noch das Verständnis fehlt für den starken Gang mit der Trägerdichte. Wie Lenard gezeigt hat (vgl. C), wird diese Schwierigkeit beseitigt durch die Annahme von Kernen in der Flamme, an welche die Träger sich anlagern.

Ebert wiederholte auch die Lenardschen Beobachtungen über den Einfluß von Salzsäure bzw. Chlor auf die Wanderungsgeschwindigkeit. Er fand entsprechend, daß das Einführen von Salzsäure in die eine $SrCO_3$-Perle enthaltende Flamme die Streifenablenkung stark vermehrte und gleichzeitig das maßgebende Feld verringerte, so daß also die Wanderung noch mehr gesteigert wurde, als nach der Streifenablenkung allein zu erkennen war. Wurde nun gleichzeitig die veränderte Verdampfungsgeschwindigkeit gemessen und aus der mitgeteilten Kurve die zugehörige Wanderungsgeschwindigkeit entnommen, so ergab sich diese merklich größer als die beobachtete. Wenn sonach die Salzsäure die Wanderung der positiven Träger weniger vermehrte als aus der Begünstigung der Verdampfung allein zu erwarten gewesen wäre, so mußte ihre Gegenwart mit einer Verringerung der Wanderungsgeschwindigkeit verbunden sein.

Ein ganz analoges Ergebnis lieferte die Verwendung von Chloroformdampf. Hier war es leicht möglich, durch reichlichen Dampfzusatz die Wanderung vollständig aufzuheben. Auf Grund der Lenardschen Vorstellungen ist daraus zu entnehmen, daß der ungeladene Zustand jedes einzelnen Trägers im Mittel längere Dauer erhält, die Ursache für eine Quantenemission desselben wahrscheinlich zurücktritt, während der chemisch gebundene Zustand begünstigt wird.

Die Untersuchungen Eberts erstreckten sich schließlich noch auf die wichtige Frage nach der Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger in Flammen unter verschiedenem Druck. Die Bedeutung

einer solchen Untersuchung liegt darin, daß sie erkennen läßt, in welchem Maße der elektrische Vorgang im Dampfvolumen etwa beeinflußt ist von der Gegenwart der Flammengasmoleküle, da deren Dichte durch Veränderung des Druckes, unter dem die Flamme brennt, in nahe gleichem Verhältnis variierbar ist. Aus den bei Unterdrucken von 76 bis 26 cm Quecksilber durchgeführten schwierigen Messungen mit Natrium, Thallium und Strontium glaubte Verf. auf Unabhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit vom Druck schließen zu müssen; es zeigte sich indes durch die Messungen von Andrade, daß dies Ergebnis durch eine gestörte Feldmessung beeinflußt und daher korrektionsbedürftig ist.

Andrade [58] hat die Frage nach dem Druckeinfluß in weiterem Umfang erneut aufgenommen, indem er sich einer Anordnung bediente, die es ermöglichte, eine Leuchtgas-Luft-Flamme unter Drucken von etwa 0,4 bis 4 Atmosphären brennen zu lassen. Da der Einfluß des Druckes in gleichzeitiger Veränderung der Flammengeschwindigkeit, Flammengestalt, der verdampfenden Salzmenge und des in Betracht kommenden Feldes bestehen konnte, so waren diese Faktoren einzeln in ihrer Veränderlichkeit zu untersuchen. Besondere Schwierigkeiten für die zutreffende Messung der Ablenkung bildete die mit dem Druck variable Gestaltänderung der Flamme im elektrischen Felde.

Verf. benutzte eine zuvor ausgeglühte $SrCl_2$-Perle, die derart in die Flamme eingeführt wurde, daß sie einen gerade gut sichtbaren Streifen lieferte. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die zur Hervorrufung derselben Helligkeit des Dampfstreifens erforderliche Verdampfungsgeschwindigkeit nicht wesentlich vom Druck abhängig war. Eine Fälschung der Beobachtungen durch variierende Verdampfung war daher als ausgeschlossen zu betrachten.

Die Messung der Flammengeschwindigkeit mit rotierendem Spiegel (vgl. E) zeigte eine deutliche Abnahme mit wachsendem Druck, während das maßgebende Feld, wie zu erwarten, zunahm. Aus beiden Gründen hätte eine gesteigerte Streifenneigung erwartet werden müssen, wenn die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger vom Druck unabhängig wäre. Andrade beobachtete demgegenüber nahe vollständige Unveränderlichkeit der Größe der Ablenkung bei Druckvariation im ganzen untersuchten Bereich, woraus eine Abnahme der Wanderung mit steigendem Druck zu folgern ist. Die von ihm erhaltenen Werte finden sich in beistehender Tabelle [1]).

1) Mit Verbesserung einiger in der Veröffentlichung seiner Tabelle vorhandener leicht erkenntlicher Druckfehler.

Tabelle 8.

Wanderungsgeschwindigkeit und Druck. Strontium.

Druck	Potentialgradient	Flammengeschwindigkeit v	w_+	$w_+ \times$ Druck
Atm.	Volt/cm	cm/sec	cm/sec : Volt/cm	
0,40	—	—	0,369	0,148
0,66	—	—	0,219	0,144
1	950	460	0,166	0,166
1,3	1000	445	0,130	0,170
1,9	1260	415	0,100	0,190
2,55	1550	380	0,075	0,190
3,15	2000	345	0,063	0,198
3,8	2500	310	0,042	0,160
4,05	2700	290	0,037	0,150

Die Wanderungsgeschwindigkeit ist umgekehrt proportional mit dem Druck.

Da bekanntlich die Wanderungsgeschwindigkeit bei Konstantbleiben aller übrigen Größen der dem Druck proportionalen Dichte des Mediums, in dem der Träger sich bewegt, umgekehrt proportional ist, so folgt aus dem obigen Ergebnis die Unabhängigkeit der Eigenschaften der positiven Träger von der Anzahl der nichtmetallischen Flammenmoleküle in der Volumeneinheit. Unter der Voraussetzung, daß die Größe der Träger unabhängig vom Druck sei, wäre insbesondere zu folgern, daß der Bruchteil der Zeit, während deren die Atome positiv geladen sind, im ganzen untersuchten Bereich vom Druck unabhängig ist. Dies Resultat wurde wichtig für die Weiterentwicklung der Theorie (C), aus deren Gesichtspunkten die Untersuchung von Andrade auch unternommen war.

In bezug auf die Kenntnis der positiven Träger unter normalem Druck ist es der Untersuchung von Andrade gelungen, neben den im Dampfstreifen wandernden sehr langsamen Trägern die schon von Lenard vermuteten und durch die Ergebnisse anderer Beobachter angezeigten schneller wandernden Träger II. Art nachzuweisen und ihre Eigenschaften festzustellen.

Wurde dicht auf der geerdeten Kathode ein schmaler von ihr isolierter und über ein Galvanometer zur Erde geleiteter Platinstreifen vertikal verschoben, und die über ihn abgeleitete Stromstärke gemessen, während eine Salzperle fest in der Flamme aufgestellt und die Anode

auf gemessene Spannung gebracht war, so zeigte die Stromstärke bei einer gewissen Höhenstellung des Platinstreifens ein Maximum, welches so zu deuten war, daß in der betreffenden Lage ein Maximum von positiven Trägern, die aus dem von der Perle ausgehenden Dampfstreifen kamen, vom Platinstreifen aufgefangen wurde. Aus den geometrischen Verhältnissen, der Flammengeschwindigkeit und dem wirksamen elektrischen Feld konnte daraus die Wanderungsgeschwindigkeit der betreffenden Träger bestimmt werden. Für Strontium fand sich der Wert $w_{+}^{II} = 2{,}5$ cm/sec pro Volt/cm, während aus der Schiefe des Dampfstreifens für die Träger I. Art der mit den Ebertschen Messungen übereinstimmende Wert $w_{+}^{I} = 0{,}04$ gefunden wurde. Die ersteren besitzen darnach eine etwa 50fache Geschwindigkeit.

Daß auch die Träger II. Art als Atome des Metalles anzusehen sind, ging daraus hervor, daß der vor dem Versuch ausgeglühte Platinstreifen nach einiger Zeit die dem benutzten Metall entsprechende Flammenreaktion zeigte, die nur dann auftrat, wenn die positiven Träger, nach dem abgeleiteten Strom zu urteilen, tatsächlich den Streifen treffen konnten. Diese schnelleren Träger kommen unter der Wirkung des Feldes nur aus dem Rand des von der Salzperle ausgehenden Dampfstreifens, und sie bleiben nur einige Zeit existenzfähig, wenn sie durch die reine Flamme oder die benachbarte heiße Luftschicht hindurchtreten, wie daraus hervorgeht, daß Steigerung ihres Weges zu beträchtlicher Verringerung der nachweisbaren Anzahl führt. Im Metalldampf selbst geht ihre Zahl sehr stark zurück.

In allen Fällen ist die Zahl dieser Träger II. Art eine außerordentlich viel geringere als diejenige der viel langsamer wandernden Träger I. Art. Sie gehen farblos durch die Flamme, und es muß unentschieden bleiben, ob dies die Folge ihrer geringen Anzahl ist oder ob sie überhaupt nicht emittieren. Die Beobachtungen erwecken den Eindruck, daß es sich hier um eine geringe Anzahl solcher Metallatome handelt, welche unter günstigen Bedingungen, falls sie etwa aus dem Dampfstreifen heraustreten, weniger häufig in die Lage kommen, sich durch Elektronenaufnahme zu neutralisieren oder in anderer Weise ihre Beweglichkeit zu verringern (vgl. C). Man muß annehmen, daß diese Träger identisch sind mit den von den älteren Beobachtern auf rein elektrischem Wege gemessenen, wobei infolge wenig zutreffender Annahmen über das wirksame Feld meist zu hohe Werte der Wanderungsgeschwindigkeit erhalten wurden; dabei ist anzunehmen, daß der Wert dieser Geschwindigkeit unter verschiedenen Bedingungen noch in gewissen Grenzen variabel sein könnte. Diese Messungen bezogen

sich also lediglich auf eine ihrer geringen Zahl wegen kaum bedeutungsvolle schnellere Trägersorte, während die überwiegenden langsam wandernden Träger nur nach der Lenardschen Dampfstreifen-Methode untersucht werden konnten. Für die Ermittlung der Eigenschaften der positiven Träger kommt also dieser Methode allein Bedeutung zu.

Wilckens [68] hat sich die Aufgabe gestellt, die Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger mit der Dampfstreifenmethode auf alle Alkalimetalle auszudehnen. Diese Aufgabe umfaßt die Bestimmung der Abhängigkeit der Wanderung von der Konzentration und daran anschließend die genaue Messung der Wanderungsgeschwindigkeit für die Grenzzone. Das erste Problem, das bereits von Ebert für Strontium gelöst worden ist, konnte Wilckens in weitem Umfang auch für Natrium durchführen. Er maß zu dem Zweck jeweils mit Mikrophotometer die Helligkeit des Dampfstreifens, für den die Wanderung bestimmt wurde, und ermittelte daraus mit Benutzung der Gouyschen Relation (vgl. Dc) und einigen sorgfältigen Wägungen die Konzentration der Metallatome unter Annahme vollständiger Reduktion des Salzes. Seine Ergebnisse enthält Tabelle 9 auszugsweise.

Tabelle 9.

Wanderungsgeschwindigkeit und Konzentration. Natrium.

Helligkeit relativ	Metallatome pro ccm	w_+ cm/sec:Volt/cm
25	$1{,}7 \times 10^{11}$	0,08
45	3,3 „	0,08
55	4 „	0,09
75	5,5 „	0,105
80	6,0 „	0,12
135	$1{,}3 \times 10^{12}$	0,13
175	1,8 „	0,14
1710	$1{,}7 \times 10^{14}$	$> 0{,}84$

Der starke Anstieg der Wanderung tritt hier erst bei beträchtlicher Dampfmenge auf, und Messungen in der Grenzzone sind leicht ausführbar. Der hier gefundene Wert stimmt mit dem von Ebert angegebenen völlig überein.

Die Messungen für Lithium zeigten bei Verwendung von Perlen aus Lithium-Sulfat und -Karbonat keinen merklichen Gang. Der mit gut sichtbarem Dampfstreifen erhaltene Wert der Wanderungsgeschwindigkeit betrug im Mittel $w_+ = 0{,}062$ cm/sec : Volt/cm.

Bei der Benutzung der übrigen Alkalien traten erhebliche Schwierigkeiten auf, da hier immer relativ große Dampfkonzentrationen zur

Ermöglichung guter Sichtbarkeit des Streifens notwendig werden, wobei die elektrische Feldstärke am Ort des Dampfstreifens infolge der großen Trägerdichte dieser Dämpfe so stark reduziert wird, daß ihre Messung kaum mehr möglich ist. Das trifft vor allem auf Kalium zu, wo schon die gerade eben sichtbaren Dampfstreifen eine Reduktion des Feldes auf unmeßbar kleine Beträge herbeiführten. Der angebbare Wert der Wanderungsgeschwindigkeit konnte infolgedessen nur ein unterer Grenzwert sein. Bei Rubidium und Cäsium war ein Feld gerade beim Verschwinden des Dampfstreifens noch eben meßbar. Die dabei gewonnenen Geschwindigkeitswerte entsprechen naturgemäß nicht den bei sehr geringer Konzentration zu erwartenden Grenzwerten. Sie sind als maßgebende Werte für diejenige Konzentration zu betrachten, welche sich nach den Bunsenschen Feststellungen für die Grenze der Sichtbarkeit berechnen läßt. Die erhaltenen Ergebnisse können dann wie folgt zusammengestellt werden:

Kalium	10^{13} Atome pro ccm	$w_+ > 13$ cm/sec : Volt/cm
Rubidium	2×10^{13}	ca. 0,77
Cäsium	4×10^{12}	0,45.

Besonders auffällig ist der hohe Wert, zu dem die Wanderungsgeschwindigkeit bei Kalium ansteigt. Ein weiterer Fortschritt in der experimentellen Festlegung der hier auftretenden Verhältnisse auf dem bisherigen Weg erscheint aus den genannten Gründen stark erschwert. Ein anderer Weg ist deshalb bereits von Maxwell eingeschlagen worden (siehe Lenard [67] S. 61).

Zusammenfassung[1]: Die in der metalldampfhaltigen Bunsenflamme auftretenden positiven Elektrizitätsträger sind als Metallatome aufzufassen, deren elektrischer Zustand zwischen dem positiv geladenen und wieder neutralisierten in raschem zeitlichen Wechsel befindlich ist. Die gemessene Wanderungsgeschwindigkeit ist als zeitlicher Mittelwert aufzufassen zwischen der Geschwindigkeit Null im neutralisierten Zustand und derjenigen größeren Geschwindigkeit, die dem Träger im positiv geladenen Zustand zukommt. Die Beobachtungen zeigen, daß die Dauer des geladenen Zustandes bei der großen Mehrzahl der Träger relativ kurz ist, während sie bei einer geringen unter anderen Bedingungen in der Flamme befindlichen Zahl „Träger II. Art" wesentlich größer ist. Daß außer der Variation der Ladung der Träger auch eine solche der Größe anzunehmen ist, geht aus den Ver-

1) Die theoretische Auswertung dieser Kenntnis durch Lenard siehe unter C, woselbst aus der Gesamtheit der experimentellen Erfahrung gewonnene tiefere Vorstellungen mitzuteilen sind.

suchen nicht direkt hervor, wird aber durch die theoretische Behandlung angezeigt, welche damit gleichzeitig eine Erklärung gibt für die beobachtete Tatsache, daß die Wanderungsgeschwindigkeit mit wachsender Metallkonzentration der Flamme beträchtlich ansteigt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger ist einfach umgekehrt proportional mit dem Druck, unter dem sich die Flammengase befinden, woraus zu schließen ist, daß der oben gekennzeichnete elektrische Vorgang von der Gegenwart der Flammengasmoleküle unbeeinflußt ist. Eine Begünstigung des chemisch gebundenen Zustandes der Metallatome (*Cl*-Zusatz) verringert die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger, erschwert also offenbar die Elektronenabgabe der Metallatome.

b) Negative Elektrizitätsträger. Elektronen.

Die in der Literatur verwandten Methoden, die spez. Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Elektrizitätsträger in der Flamme zu bestimmen, sind in der Mehrzahl der Untersuchungen mit den für die positiven Träger benutzten identisch. Während die Voraussetzungen dieser Methoden, auf die wir am Eingang unserer Betrachtungen der Wanderungsgeschwindigkeit hingewiesen haben und die offenbar den Beobachtern nicht bewußt waren, auf den Fall der positiven Träger zutreffen, ist dies aber, wie die durch die Theorie der Wanderung von Lenard geleiteten neueren Untersuchungen von Wilckens gezeigt haben, bei den negativen Trägern unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht der Fall. Daher verliert die Mehrzahl der gefundenen Ergebnisse ihre Bedeutung als Wanderungsgeschwindigkeit[1]). Wir stellen dies hier zum voraus fest und werden im Laufe dieser Zusammenstellung der hierher gehörigen Versuche auf die nähere Begründung zurückkommen.

Gleichzeitig mit der Messung der positiven Träger und mit der gleichen Versuchsanordnung hat zuerst H. A. Wilson [25] die negativen Elektrizitätsträger gemessen. Er fand, daß die Potentialdifferenz seiner Netze, die erforderlich war, negative Träger gegen den Gasstrom an sein unteres Netz zu treiben, hier beträchtlich kleiner war als bei positiven Trägern, woraus eine wesentlich höhere spezifische Wanderungsgeschwindigkeit folgte. Die erhaltenen Werte liegen zwischen 1030 und 1200 cm/sec : Volt/cm.

---

1) Wir behalten indes in dem Bericht über die bisherige Literatur diese falsche Bezeichnung, so wie sie daselbst gebraucht ist, bei; die richtige Auswertung der Ergebnisse siehe C.

Aus der von ihm gemessenen Potentialverteilung hat darnach (1900) Marx [27] ebenfalls gleichzeitig mit der früher erwähnten Ermittlung der positiven Träger für die negativen Werte der spezifischen Wanderungsgeschwindigkeit zwischen 800 und 1800 cm/sec abgeleitet.

Von größerer Bedeutung sind die Messungen, die Marx [28] unmittelbar darnach auf ganz anderer Grundlage durchgeführt hat. Er bestimmte unter gewissen durch die Theorie geforderten einfachen Bedingungen den Halleffekt in der Flamme, das ist die transversale elektromotorische Kraft, welche in der stromdurchflossenen Flamme durch ein auf sie wirkendes Magnetfeld hervorgerufen wird, und konnte daraus Anhaltspunkte für die Trägergeschwindigkeit erhalten. Ist nämlich E die elektromotorische Kraft des Halleffekts,

z der Abstand der Sekundärelektroden,

X das primäre elektrische Feld an der Stelle dieser Elektroden,

H die magnetische Feldstärke daselbst,

so wird $\frac{E}{z} = R \cdot X \cdot H$, wo $R = -k(w_- - w_+)$ der Rotationskoeffizient genannt wird und k im Sinne der alten Anschauung einer elektrolytischen Dissoziation im Salzdampf als Dissoziationsfaktor auftritt, dessen Zahlenwert bei vollständiger Dissoziation $= \frac{1}{2}$ ist.

Der Rotationskoeffizient ist also proportional der Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten des negativen und positiven Elektrizitätsträgers oder auch, da nach den vorhergehenden Bestimmungen w_+ wesentlich kleiner erscheint als w_-, sehr nahe proportional der Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Träger allein.

Die Messung von R ergab nun zunächst das auffallende Resultat, daß diese Größe abnahm, wenn in die Flamme Salzlösungen zunehmender Konzentration zerstäubt wurden. Ein Beispiel gibt Tabelle 10.

Tabelle 10.

KCl

Konz.	R
0	$-10{,}18 \times 10^{-6}$
$^1/_8$ n	$-8{,}24$
$^1/_4$ „	$-5{,}40$
$^1/_2$ „	$-4{,}26$
2 „	$-3{,}78$
3,8 „	$-3{,}75$

Die Abnahme erfolgt mit zunehmender Konzentration verzögert, und R nähert sich einem konstant bleibenden Endwert. Die Wanderungsgeschwindigkeiten ergeben sich im üblichen Maß aus obigen Werten durch Multiplikation mit 10^8. Für $k = {}^1/_2$ würde sonach bei kleinen Salzmengen die Differenz der beiden Geschwindigkeiten etwa 2000 werden.

Zum Vergleich der verschiedenen Alkalimetalle miteinander wurden jeweils 2 n-Lösungen [1]) in die Flamme zerstäubt, um möglichst den von der Konzentration kaum mehr beeinflußten Endwert des Rotationskoeffizienten zu erhalten. Bei dieser Wahl der Konzentration konnten auch kleine ungewollte Schwankungen derselben keinen merklichen Einfluß auf die erhaltenen Werte der Rotationskoeffizienten ausüben. Das dann nur durch die Natur des Metalls bestimmte Ergebnis ist das folgende:

Tabelle 11.

Halleffekt und Atomgewicht.

Metall	Atomgewicht A	R	$R \cdot \sqrt{A}$
Cs	132,9	$-1{,}72 \times 10^{-6}$	$-19{,}83 \times 10^{-6}$
Rb	85,4	$-2{,}7$	24,95
K	39,14	$-3{,}78$	23,64
Na	23,05	$-5{,}06$	24,3
Li	7,03	$-7{,}86$	20,79

Es findet sich also das einfache Gesetz, daß der Rotationskoeffizient und damit in Annäherung die spez. Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Elektrizitätsträger der Alkalimetallflammen bei gleicher Metallkonzentration umgekehrt proportional ist der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht.

Eingehende Messungen der negativen Trägergeschwindigkeit hat Moreau [31] mit seiner Anordnung der zwei sich berührenden Flammen ausgeführt. Die in der Salzflamme gebildeten Träger wurden in die reine Flamme überführt und dort in der für positive Träger üblichen Weise gemessen. Das elektrische Feld wurde unzutreffenderweise als homogen angenommen. Hierbei fand sich nun der oben konstatierte Gang mit der Konzentration direkt für die negative Wanderung. Die Ergebnisse der nur mit Kalium und Natrium ausgeführten Messungen waren:

1) Nur bei Cäsium wurde eine 1n-Lösung benutzt, was kaum eine merkliche Entfernung vom Grenzwert zur Folge gehabt haben dürfte, insbesondere nicht bezüglich der Träger.

Tabelle 12.

Konzentration und Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Träger.

Konzentration	n	n/4	n/16	n/64	n/256
Na	800	1040	1280	—	—
K	660	785	995	1180	1320

Die Wanderung war unabhängig vom Säurerest des Salzes. Bei gleicher Konzentration verhalten sich die Wanderungsgeschwindigkeiten umgekehrt wie die Quadratwurzel der Atomgewichte[1]). Mit der zunehmenden Verringerung der Konzentration sollen sie nach Ansicht des Verf. einer vom Metall unabhängigen oberen Grenze zustreben.

Der in allen bisherigen Arbeiten gefundene hohe Wert der Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Träger ließ sofort erkennen, daß diese Träger nicht identisch sein könnten mit *OH*-Ionen, die man bisher noch vielfach dafür angenommen hatte, obwohl auch Überlegungen anderer Art (Leitung in wasserfreien Flammen) schon dagegen sprachen. Während man aber zunächst über unklare Vermutungen bezüglich der wahren Natur dieser Träger nicht hinauskam, hat Lenard [30] im Jahre 1902 bestimmt ausgesprochen, daß es sich hier überhaupt nicht um materielle Träger handeln könne, sondern daß dieselben als Elektronen zu betrachten seien. Diese fundamentale Feststellung, die dann auch von Stark[2]) und Moreau ausgesprochen worden ist, brachte die Untersuchungen über die Elektrizitätsleitung in Flammen in ein neues Stadium.

Daß man trotz dieser Erkenntnis es lange ni ht für nötig gefunden hat, die Methoden der Wanderungsgeschwindigkeitsmessung einer Revision zu unterwerfen, zumal Lenard in der gleichen Arbeit bereits auf den steten Wechsel der Zustände in Flammen hingewiesen hat, ist verwunderlich. Indem die Metallatome abwechselnd Elektronen verlieren und wieder aufnehmen und dadurch in diesem Wechsel vom Zustand des positiven Trägers in denjenigen des neutralen Atoms übergehen, muß auch für die Elektronen der gleiche Wechsel zwischen freiem und neutralisiertem Zustand bestehen, und es mußte die Frage entstehen, ob die den Meßmethoden zugrunde liegenden Voraussetzungen

1) Diese Angabe kann sich allerdings nur auf die wenigen Werte der Tabelle stützen, die ohne Berücksichtigung der Feldverteilung erhalten worden sind.

2) J. Stark, Nat. Rundsch. **17**, 549, 1902; G. Moreau, C. R. **135**, 1326, 1902.

auch hinsichtlich der an den Elektronen sich abspielenden Vorgänge zutreffend bleiben. Waren die in den obigen Versuchen gemessenen Werte die wahren Wanderungsgeschwindigkeiten der Elektronen, so mußte das aufgefundene Quadratwurzelgesetz gänzlich unverständlich bleiben, da es aus der Theorie der Wanderung nicht zu folgern wäre. Die Merkwürdigkeit des Gesetzes ist außerdem die, daß es eine Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der universellen Elektronen von der Natur des Metalls, aus dem sie genommen sind, ausspricht und dies namentlich auch noch für den Fall, daß die Wanderung derselben gemessen wird in einem Raume, in dem die betreffenden Atome überhaupt nicht (oder nur spurenweise) vorkommen. (Vgl. [67]).

Die folgenden Arbeiten gehen auf diese Fragen zunächst nicht näher ein. Gold [47] untersuchte die Beweglichkeit der Elektronen nach zwei prinzipiell verschiedenen Methoden.

Die erste beruhte auf der einwandsfrei aus Stromstärke und Potentialgefälle im Flammeninnern abgeleiteten Messung der Leitfähigkeit, die nach Kenntnis der von den Trägern pro Zeiteinheit durch den Einheitsquerschnitt der Flamme transportierten Ladung ne die Wanderungsgeschwindigkeit $w_+ + w_- = \frac{J}{E} \cdot \frac{1}{en}$ ergibt und wobei w_+ wieder nahe zu vernachlässigen ist. Der Wert en wurde von Wilson und Gold [46] zuvor mit einer Wechselstrommethode bestimmt, von deren noch nicht sicher bekannten Genauigkeit das Ergebnis im wesentlichen abhängt. Verf. fand in Annäherung $w_+ + w_- = 8000$ cm/sec:Volt/cm, d. h. einen gegen früher beträchtlich höheren Wert.

Die zweite Methode war im wesentlichen die bereits von Wilson und Moreau angewandte, die nur durch Berücksichtigung der Feldverteilung verbessert wurde. Verf. stellte zwei Platinelektroden vertikal in einigem Abstand in eine aus drei sich berührenden Flammen gebildete Flammenreihe, brachte eine Salzperle in die Nähe der Kathode und ermittelte diejenige Grenzspannung, für welche ein merklicher Stromanstieg an dem mit der Anode verbundenen Galvanometer auftrat. (Die Messung der Flammengeschwindigkeit siehe E.) Als Resultat ergab sich $w_- = 12900$ cm/sec. Da Verf. auf Grund der älteren, nicht zutreffenden Formel von Langevin rechnerisch zu etwa gleichem Ergebnis kam, so glaubte er, damit die Wanderungsgeschwindigkeit des Elektrons festgestellt zu haben. Der Ladungswechsel wird dabei gänzlich unbeachtet gelassen. Verf. berücksichtigt ebensowenig die wenigstens für die zweite Methode früher festgestellte Abhängigkeit

von der Konzentration. Da seine erste Methode für die in Rede stehende Messung einwandsfreier ist als die zweite, so wäre, wie wir später erkennen werden, bei jener eher ein größerer Wert zu erwarten gewesen.

Moreau [51] hat im Jahre 1909 seine alten Messungen mit der gleichen Anordnung wieder aufgenommen und für $w_- = 1170$ cm/sec festgestellt, ein Wert, der, abgesehen von der wie hervorgehoben unrichtigen Grundlage, offenbar durch eine kaum zutreffende Angabe über die Flammengeschwindigkeit (63 cm/sec) zu klein ausfiel. Durch Hinzunahme von Betrachtungen der Diffusion der Elektronen aus der salzdampfhaltigen in die freie Flamme versuchte Verf. auch die Bestimmung der Masse, die er etwa 15 mal kleiner fand als diejenige des Wasserstoffatoms. Er folgert daraus in Übereinstimmung mit der alten Lenardschen Vorstellung, daß das Elektron zeitweilig frei und zeitweilig an Moleküle angelagert sei.

Im gleichen Jahre benutzte Wilson [52] die Untersuchung der Änderung der Leitfähigkeit der Flamme im Magnetfeld zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen. Unter Verwendung einer aus zahlreichen Flämmchen gebildeten zusammenhängenden Flammenreihe, die zwei vertikale Elektroden in größerem gegenseitigen Abstand enthielt, von denen die Kathode mit Kaliumkarbonat bedeckt war, wurde aus Stromstärke und Potentialgefälle im Flammeninnern die Leitfähigkeit gemessen und deren Veränderung durch ein quergerichtetes Magnetfeld variabler Stärke festgestellt. Daraus konnte w_- berechnet werden mit Hilfe der Beziehung $w_-^2 = \frac{3\sigma}{H^2}$, wo σ die prozentische Änderung der Leitfähigkeit bezeichnet, die als Mittelwert zwischen den beiden durch Feldumkehr erhaltenen Werten eingesetzt wurde. Es fand sich, unabhängig von der Wahl der Feldstärke, aber offenbar ohne Berücksichtigung eines etwaigen Einflusses der Elektronenkonzentration d. h. der Primärstromstärke, für $w_- = 9600$ cm/sec: Volt/cm in naher Übereinstimmung mit den zuvor von Gold ermittelten Daten.

Anläßlich seiner Untersuchungen der positiven Träger hat Andrade [58] festgestellt, daß in einer sehr intensiv metalldampfhaltigen Flamme auch in geringer Zahl negative Träger metallischer Natur auftreten, und zwar sowohl langsamere, welche einen leuchtenden nach der Anode ablenkbaren Streifen bilden, als schnellere, die unsichtbar durch die reine Flamme gehen. Es ist anzunehmen, daß es sich hier um Metallatome handelt, die kurze Zeit ein freies Elektron aufgenommen

haben und daher vorübergehend zu einem langsam wandernden negativen Träger geworden sind.

Dieses spezielle Ergebnis vom Auftreten des Natriums als „Anion“ muß neben der Gesamtheit der verfeinerten Kenntnis über Flammenleitung als deutliches Anzeichen gegen die von manchen Autoren noch festgehaltene Auffassung einer Elektrolyse in Flammen gelten (vgl. C a).

Die erste kritische Untersuchung der Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen in Flammen ist von Wilckens [68] durchgeführt worden mit dem überraschenden, die relative Wertlosigkeit der bisherigen Zahlenangaben erweisenden Resultat, das wir bereits erwähnt haben. Wilckens war der erste, der die über die Elektronenzustände in Flammen bereits vorliegende Kenntnis nicht unbeachtet ließ und vor allem die Grundlage der Messung der Wanderungsgeschwindigkeit prüfte, um womöglich bessere Kenntnis dieser Größe zu erlangen, deren Bedeutung für das Verständnis der Elektronenbewegung in Gasen durch die theoretischen Arbeiten Lenards [64, 65, 66] gezeigt worden war.

Wilckens ging von der Moreauschen Versuchsanordnung aus, die er durch Anbringen von Schutzringen an den relativ klein gewählten Elektroden zur Erzielung geometrisch einfacher Feldverhältnisse verbesserte. Die in der einen Flamme erzeugten Elektronen wurden durch Anlegen eines sehr schwachen, im übrigen dauernd konstant bleibenden Feldes zwischen ihren Elektroden durch das mit Netz bedeckte zur Kathode K gemachte Fenster in die metallfreie Meßflamme getrieben und dort einem schwachen zwischen der Kathode und der geerdeten Anode A hergestellten Querfeld unterworfen, dessen Wert so lange gesteigert wurde, bis der über das isolierte mit dem Fenster K gleich große Stück der Anode und das angeschlossene Galvanometer zur Erde fließende Strom gerade eine deutliche Steigerung erfuhr (Fig. 8). Ist dann F_x das am beliebigen Ort x zwischen den Elektroden bei der so festgelegten Potentialdifferenz derselben vorhandene Feld, l der Elektrodenabstand, h die Fensterhöhe und v die Flammengeschwindigkeit, so ist nach der üblichen Auffassung die Wanderungsgeschwindigkeit

$$„w“_- = \frac{v}{h} \int_0^l \frac{dx}{F_x}$$

und kann aus der mit Sonden gemessenen Feldverteilung (siehe II) exakt berechnet werden.

Verf. hat eingehende Messungen dieser Art mit variablen Salzkonzentrationen der Elektronenerzeugungsflamme für Li, Na, K durchgeführt und zur Ermittlung der jeweils vorhandenen Elektronenkon-

zentration die Ströme gemessen, welche an der Auffangfläche A bei Spannungsdifferenzen der Elektroden erhalten wurden, die genügten, die Elektronen größtenteils durch die Flamme zu führen.

Die hierbei gefundenen Werte der Wanderungsgeschwindigkeit sind beträchtlich höher als die von Moreau mit der ganz entsprechenden Anordnung erhaltenen und stimmen nahe überein mit der von Gold [47] und Wilson [52] angegebenen (vgl. Tabelle 14, S. 219).

Zur Prüfung seiner Ergebnisse hat Wilckens den Einfluß einer Änderung der geometrischen Verhältnisse der Versuchsanordnung auf das Resultat untersucht. Auf Grund der bisher üblich gewesenen Vorstellung wäre folgendes zu erwarten gewesen:

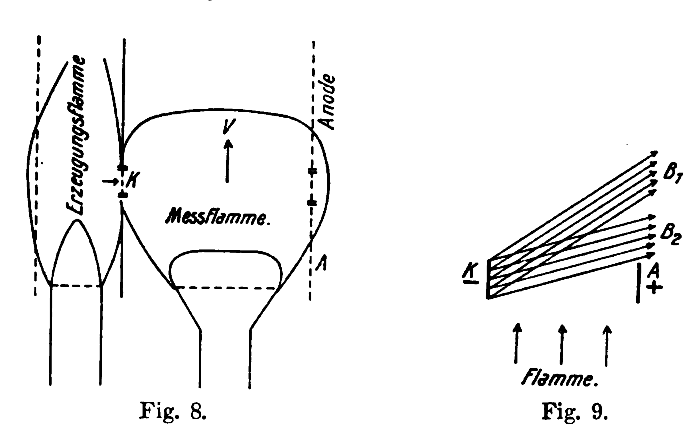


Fig. 8. Fig. 9.

Es sei K in beistehender Fig. 8 das Kathodenfenster, aus dem ein scharf begrenztes Bündel Elektronen in das Meßfeld eintrete und dort der nach oben gerichteten Flammenströmung v und einem normal hierzu von K nach A gerichteten elektrischen Felde ausgesetzt sei. Die Elektronen seien während ihrer ganzen Bewegung im Meßraum frei, so würde ihre Bahn in einem sehr schwachen Feld beispielsweise durch KB_1 (Fig. 9) gegeben sein. Durch Verstärken des Feldes würde die elektrische Kraftkomponente wachsen und die Neigung des Elektronenbündels gegen die Flammenachse zunehmen und etwa in die Lage KB_2 kommen. Von jetzt ab würde mit weiter wachsendem Feld ein dauernd zunehmender Teil der Elektronen von der Anodenfläche aufgenommen werden, die durch die Anode abfließende Stromstärke würde also eine plötzliche Steigerung erfahren, und man würde aus der entsprechenden Potentialdifferenz der Elektroden mit Hilfe der bekannten Feldverteilung und aus den geometrischen Verhältnissen, d. h. auf die von den Beob-

achtern tatsächlich angewandte Weise, die wahre Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen in der Flamme erhalten.

Es sei nun die isolierte Auffangefläche der Anode ohne Änderung der gesamten Feldverteilung, also mit Beibehaltung der Schutzringvorrichtung, die in der Figur 9 nicht erscheint, in ihrer Ebene nach oben verschoben und die durch sie abfließende Stromstärke wieder als Funktion der Feldstärke bestimmt. Es wäre hier zu erwarten, daß die plötzliche Zunahme des Stromes schon bei kleineren Potentialdifferenzen der Elektroden beginnt, daß der Strom mit wachsender Potentialdifferenz ansteigt, ein Maximum erreicht und wieder abfällt, während die Elektronen jetzt unter der Auffangefläche hindurchgetrieben würden.

In beiden betrachteten Fällen wäre allerdings noch mit einer gewissen Diffusion der Elektronen in der Flamme zu rechnen und daher die Grenze des Bündels als mehr oder weniger verwaschen zu betrachten. Dies könnte im wesentlichen nur die Übergänge der Stromstärken weniger plötzlich erscheinen lassen.

Das Ergebnis wird kein prinzipiell anderes, wenn wir die notwendige Beschränkung einführen, daß die Elektronen nicht dauernd frei seien, sondern zeitweilig durch Anlagerung an neutrale Moleküle mit diesen zusammen negative Träger bilden. Ihr wanderungsfähiger Zustand bleibt hierdurch erhalten, aber es ändert sich die Geschwindigkeit der Wanderung sprungweise. Auf Grund der Lenardschen Zahlenbeispiele, die sich auf die bisher gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten stützen, ist anzunehmen, daß die mittlere Zahl der Zustandswechsel des negativen Trägers[1]) (zwischen Träger und freiem Elektron) innerhalb der Zeitdauer, in der der Träger sich im Meßraum bewegt, eine außerordentlich hohe ist, so daß die Messung einen von diesen Zustandswechseln abhängigen Mittelwert der Wanderungsgeschwindigkeit liefern würde. Die Bahn der negativen Träger wäre dann ebenfalls die in Fig. 9 schematisch angedeutete, und die Meßmethode wäre für die Bestimmung dieses Mittelwertes immer noch als einwandsfrei zu bezeichnen. Das Problem der Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Träger bezieht sich auch ausschließlich auf die Bestimmung dieses Mittelwertes, dessen Kenntnis auf Grund der Lenardschen Berechnungen einen Einblick in die quantitativen Verhältnisse des angenommenen Zustandswechsels ermöglicht.

Die durch Wilckens vorgenommene Prüfung der obigen Folge-

1) Vgl. im folgenden C und Lenard [67] S. 15.

rungen führte aber zu gänzlich abweichenden Ergebnissen. Zeigten auch die Versuche eine beträchtliche die Messung komplizierende Diffusion der Elektronen, so war doch der Gang der Ergebnisse ein der Erwartung prinzipiell widersprechender. Bei höher gestellter Auffangefläche war mit zunehmender Feldstärke immer nur ein Ansteigen und keine darauffolgende Abnahme der Stromstärke wahrzunehmen, und dieses Ansteigen war weniger bestimmt durch die Größe des Feldes als durch die Lage der Auffangefläche. Sehr auffallenderweise fanden sich nahe dieselben Verhältnisse, ob die Auffangefläche höher oder tiefer gestellt wurde als das Kathodenfenster. Ein Einfluß der Flammenströmung war also überhaupt nicht deutlich erkennbar.

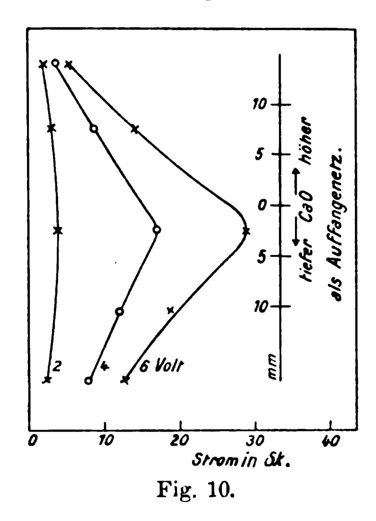


Fig. 10.

Ein ganz entsprechendes Ergebnis konnte Verf. dadurch erhalten, daß er an Stelle des die Elektronen liefernden Kathodenfensters einen schmalen, mit wenig *Ca O* bedeckten Platinstreifen als Stromquelle benutzte, diesen unmittelbar auf der Fläche der Kathode nach oben oder unten verschob und jeweils den durch die jetzt festgehaltene Auffangefläche abfließenden Strom maß. Wie die Fig. 10 zeigt, fand beim Verschieben der Elektronenquelle eine Stromänderung in der Weise statt, daß der Maximalstrom, d. h. die Maximalzahl an der Anode abgefangener Elektronen, immer dann auftrat, wenn Elektronenquelle und Auffangefläche in etwa gleiche Höhe kamen, und diese Beziehung blieb unverändert, wenn die Elektrodenspannung in weiten Grenzen variiert wurde. Die jeweils ankommende Elektronenzahl stieg aber mit zunehmendem Feld.

Diese Versuche lehren, daß die Bahn der Elektronen im Meßraum mit der bisher üblichen Vorstellung jedenfalls nicht in zutreffender Weise dargestellt wird. Diese Vorstellung hat nun die Tatsache der möglichen Rekombination der Elektronen (bzw. negativen Träger) mit positiven Trägern der Flamme, auf die bereits die Deutung der langsamen durchschnittlichen Wanderung der positiven Träger hingewiesen hat, völlig unberücksichtigt gelassen. Nehmen wir diese Erscheinung hinzu, so erhalten wir für die Elektronenbewegung folgendes verändertes Bild[1]):

Da die Häufigkeit der Rekombinationen von der Anzahl vorhandener positiver Träger, die Häufigkeit des Überganges des Elektrons in einen negativen Träger aber von der Anzahl vorhandener neutraler Moleküle abhängt, so wird, da letztere immer in außerordentlicher Überzahl sind, die Neutralisation des Elektrons bedeutend weniger häufig eintreten als eine Anlagerung an ein neutrales Molekül. Es ist also anzunehmen, daß nach einer sehr großen Zahl von Wechseln zwischen freiem Elektron und negativem Träger im dauernd wanderungsfähigen Zustand eine Neutralisation eintritt, durch die das Elektron zeitweilig die elektrische Wanderungsfähigkeit verliert. Die Dauer des wanderungsfähigen Zustandes steht zur Dauer des neutralisierten Zustandes beim Elektron im gleichen Verhältnis wie bei den positiven Trägern, und zwar ist der Wert des Verhältnisses, die Ladungszahl β, nach der Berechnung Lenards für alle Alkalien merklich kleiner als 0,5 für Natrium beispielsweise nur etwa 0,1 (vgl. Tab. 16 unter C.). Die Zeitdauer, in welcher das Elektron der gleichzeitigen fortführenden Wirkung von Feld- und Flammenströmung unterworfen ist, ist also immer merklich kleiner als die Zeitdauer, in welcher es (neutralisiert) nur der Fortführung durch das Flammengas unterliegt.

Wir betrachten nun den Fall, daß die Anzahl vorhandener positiver Träger im Meßraum relativ klein ist, wie er offenbar in den Versuchen von Moreau und Wilckens vorlag, bei denen die Elektronen sich in einer (nahezu) reinen Flamme bewegen.

Die Dauer des wanderungsfähigen Zustandes ist in diesem Falle relativ groß, so daß das Elektron eine merkliche Strecke im elektrischen Feld zurücklegen kann, bevor eine Neutralisation stattfindet. Wir erhalten dann für seine Bewegung das durch die Kurven 1 und 2 der Fig. 11 dargestellte Bild, das maßstäblich etwa für Natrium und

1) Vgl. Lenard [67].

die beigeschriebenen Bestimmungsstücke zutrifft[1]). Man erkennt, daß das Auftreten einer Neutralisation zu sehr erheblicher Fortführung des Elektrons durch die Flammenströmung führt, so daß es bei nicht sehr ausgedehnten Elektroden bzw. Flammendimensionen im allgemeinen schon durch die erste Neutralisation aus dem Meßraum beseitigt wird. Das Elektron kommt in diesem Falle nicht deshalb nicht zur Auffangefläche, weil es seine Bahn nicht mit der richtigen Neigung begonnen hatte, wie es der älteren Vorstellung entspräche, sondern weil es unterwegs ausgeschaltet wurde. Man erkennt ferner, daß eine Veränderung des elektrischen Feldes keinerlei Einfluß auf die Ordinatenwerte hat, welche das Elektron zu einer festgehaltenen Zeit besitzt; es finden nur Verschiebungen der Bahn in der Feldrichtung statt.

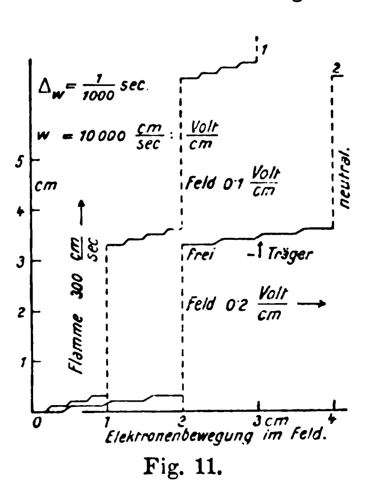


Fig. 11.

Dies erklärt die Beobachtungen von Wilckens, wenn wir noch beachten, daß die für den horizontalen Weg des Elektrons bis zur Neutralisation in Betracht kommende Dauer des wanderungsfähigen Zustandes nur als Mittelwert aufzufassen ist, so daß die Länge dieser Wege für die Elektronen der gleichen Horizontalschicht etwas verschieden anzunehmen ist. Dann kann durch Steigerung des Feldes nämlich erreicht werden, daß immer mehr der Elektronen vor ihrer Neutralisation die Auffangefläche erreichen, ohne daß aber die Höhe des Treffpunktes eine Verschiebung erfährt. Da in solchen Fällen die Verschiebung in der Flammenrichtung nur geringfügig bleibt, so muß

1) Es wäre nur die Zahl der Wechsel im wanderungsfähigen Zustand bedeutend vergrößert zu denken.

tatsächlich bei allen Feldern der Maximalstrom dann auftreten, wenn Elektronenquelle und Auffänger in nahe gleicher Höhe stehen. Das Auftreten eines kleineren Stromes in anderen Lagen des Auffängers erklärt sich größtenteils aus der Diffusion der Elektronen und zu einem geringen Teil wohl durch das Hinzukommen von Elektronen, die eine erste Neutralisation überstanden haben [1]).

Da nun bei Messungen von Wanderungsgeschwindigkeiten der Wert der letzteren jeweils einfach auf Grund der älteren Annahme durch die bekannte Beziehung

$$„w“ = \frac{v \cdot d}{F \delta}$$

berechnet wurde, wo v die Flammengeschwindigkeit, d der Abstand der Elektroden, δ die Höhe des Auffängers und F das maßgebende Feld ist, so kann dieser Wert „w“ nach Vorstehendem nicht als wirkliche Wanderungsgeschwindigkeit angesehen werden; sie sei nach Lenard „vermeintliche Wanderungsgeschwindigkeit“ genannt. Nach der entwickelten Auffassung kommen vielmehr die ersten Elektronen von der einen Elektrode zur anderen, wenn das Feld F so groß geworden ist, daß $w \cdot F = \frac{d}{\varDelta w}$ ist, wenn mit $\varDelta w$ die Dauer des wanderungsfähigen Zustandes bezeichnet wird. Würde diese Zeit bekannt sein, so würde die wirkliche Wanderungsgeschwindigkeit w nach dieser Gleichung richtig bestimmt sein aus der Kenntnis desjenigen Feldes F, bei dem gerade ein deutliches Ansteigen der Stromstärke einsetzt. Der Wert von $\varDelta w$ hängt aber u. a. von der Anzahl der Rekombinationen ab (siehe die betr. Gleichg. unter Cb) und ist daher im allgemeinen nicht zum Voraus bekannt.

Werden die beiden vorstehenden Gleichungen kombiniert, so findet sich die von Lenard gegebene Beziehung

$$„w“ = \frac{v \cdot \varDelta w}{\delta} \cdot w,$$

woraus hervorgeht, daß für kleine Werte von $\varDelta w$ die vermeintliche Wanderungsgeschwindigkeit im allgemeinen kleiner sein wird als die wirkliche. Beide würden einander gleich für $v \cdot \varDelta w = \delta$, d. h., wenn eine Rekombination vor Auftreffen des Elektrons auf die Auffangefläche überhaupt nicht eintreten würde, was verständlich ist. Der wirkliche Wert w würde auch dann gefunden, wenn $v \cdot \varDelta w > \delta$ wäre, und dann

1) Daß der Diffusionseinfluß weit überwiegt, geht aus den Beobachtungen von Wilckens hervor, nach denen etwa gleiche Verhältnisse auch entgegen der Flammenströmung zu finden sind.

wäre auch die alte Auffassung der Elektronenbewegung wenigstens für das Endresultat wieder zutreffend. Die ganze Messung würde sich in diesen Fällen lediglich auf die erste wanderungsfähige Periode erstrecken können. Wie die Versuche von Wilckens zeigen, kommt dieser günstige Fall bei seiner Anordnung nicht in Betracht, ebensowenig natürlich bei den von Moreau und den anderen oben angegebenen unter ähnlichen Verhältnissen bisher ausgeführten Messungen.

Befänden sich sehr viele positive Träger im Meßraum, so würde die Dauer des wanderungsfähigen Zustandes der Elektronen und im gleichen Verhältnis auch die des neutralisierten Zustandes wesentlich verringert. Es könnten dann eine größere Zahl von Rekombinationen stattfinden, bevor das Elektron durch die Flammenströmung aus dem Beobachtungsraum entfernt wird, und die Messung würde sich jetzt auf eine mittlere verkleinerte Wanderungsgeschwindigkeit $\bar{w} = w \cdot \beta$ beziehen können. Dieser Fall scheint indes in keinem der vorliegenden Versuche eine Rolle gespielt zu haben, weshalb hier nicht näher darauf einzugehen ist.

Was die Methoden betrifft, welche sich auf Leitfähigkeitsmessungen stützen, so wird hier, wie Lenard bemerkt hat, die wahre Wanderungsgeschwindigkeit w gemessen, da die Leitfähigkeit durch die Anzahl durchschnittlich in der Volumeneinheit befindlicher wanderungsfähiger Elektronen und deren mittlere Beweglichkeit bestimmt wird. Es ist daher bei diesen Versuchen auch keine Abhängigkeit der beobachteten Wanderungsgeschwindigkeit von der Natur der die Elektronen emittierenden Atome zu erwarten. Die bisherige Durchführung dieser Methoden erscheint jedoch noch unbefriedigend, wie auch die erhaltenen Zahlenwerte nicht der Erwartung entsprechen (s. unten).

Alle bisherigen befriedigend ausgeführten Messungen beziehen sich also auf die vermeintliche Wanderungsgeschwindigkeit „$\bar{w}$". Durch diese Erkenntnis konnte auch das im Falle der Vergleichung verschiedener Metalle in gleicher Konzentration gefundene Quadratwurzelgesetz der Atomgewichte erklärt und zu Aussagen über die Größe β benutzt werden. Dies Gesetz besagt nach Lenard, daß die „Ladungszahl β" bei den verschiedenen Alkalimetallen proportional sei der Wurzel des Atomgewichts. Bei den Beobachtungen von Wilckens, der die Wanderungsgeschwindigkeit in ihrem Zusammenhang mit der Elektronenkonzentration — und nicht mit der Metallkonzentration — untersucht hat, zeigte sich „w" unabhängig vom Metall, und dies bildet eine Bestätigung der genannten Deutung des Quadratwurzelgesetzes.

Was nun den Wert der wirklichen Wanderungsgeschwindigkeit w betrifft, so muß der auf metallfreie Flamme extrapolierte Wert von „u" als unterer Grenzwert bezeichnet werden. Nach den Messungen von Wilckens findet sich hierfür 13 500 cm/sec: Volt/cm. Die höchste mögliche Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen andererseits würde bei ständig freiem Zustand der Elektronen eintreten und dann nach Lenards Berechnung den Wert von etwa 74 000 cm/sec : Volt/cm für die Bunsenflamme annehmen. In welcher Höhe zwischen diesen beiden Grenzen die Wanderungsgeschwindigkeit w wirklich liegt, werden erst weitere Beobachtungen zeigen können.

Mit der durch die Theorie (C) angebahnten Ausarbeitung neuer, besserer Methoden zur Beobachtung der Elektronenbewegungen in Flammen war Herr W. Weick beschäftigt, dessen Untersuchungen leider durch seinen infolge des Krieges erlittenen Tod unterbrochen worden sind.

In der Chlorflamme wird offenbar die Mehrzahl der Elektronen dauernd an Chlor gebunden, ihre Beweglichkeit sinkt sogar noch unter diejenige der positiven Träger herab [54]. Für weitere Schlüsse würde die eingehendere Untersuchung dieser Verhältnisse wertvoll sein.

c) Die Elektrizitätsträger der Verbrennungsgase. Kerne.

Die zuerst (1898) von Mc Clelland [23] ausgeführte Untersuchung der Wanderungsgeschwindigkeit dieser Träger ist eine der ältesten Messungen von Trägerbeweglichkeiten überhaupt. Verf. hat einen Zylinderkondensator mit Trichteraufsatz über die Bunsenflamme gebracht und die Verbrennungsgase mit der Wasserstrahlpumpe mit gemessener Geschwindigkeit hindurchgesaugt. Er fand, daß die Wanderungsgeschwindigkeit, die für beide Trägersorten nahe gleich ist, mit wachsendem Abstand des Kondensators von der Flamme und entsprechend abnehmender Temperatur der Gase rasch abnahm und etwa die folgenden Werte zeigte:

Abstand der Flamme:	5,5	10	14,5 cm
Temperatur der Gase:	230°	160°	105°
Wanderungsgeschwindigkeit:	0,23	0,21	0,04 cm/sec : Volt/cm.

Die Wanderungsgeschwindigkeit ist durchweg kleiner als diejenige der Elektrizitätsträger in gewöhnlichen Gasen, woraus auf erheblichere Größe derselben zu schließen ist. Nach Ansicht des Verf. fände eine Kondensation auf den Trägern statt, die mit abnehmender Temperatur wachse, aber kaum von Wasserdampf allein herrühren könne, da er für die CO-Flamme ebenfalls abnehmende Wanderungsgeschwindigkeit beobachtete.

Broglie [48, 49] fand demgegenüber in den Gasen der trockenen *CO*-Flamme nur kleine Elektrizitätsträger. Auch die durch beigemengten Stickstoff gekühlte und nur sehr klein brennende Wasserstoff-Flamme, ebenso die Flamme des Äthers, Azetons und ähnlicher Verbindungen soll nur kleine Träger liefern. Dagegen fand er bei der Leuchtgasflamme unter allen Umständen große Träger.

Diese werden zweifellos durch Anlagerung der ursprünglich rasch wandernden Träger an gewisse Kerne der Flamme gebildet. Das Vorhandensein solcher Kerne hat Verf. dadurch nachgewiesen, daß er die Verbrennungsgase durch ein starkes elektrisches Feld schickte, das sämtliche Elektrizitätsträger abfing, und dann erneut durch Bestrahlung mit Elektrizitätsträgern versah. Es traten dann wieder sehr langsame Wanderungsgeschwindigkeiten auf infolge Beschwerung der neuen Träger durch die vorhandenen Kerne. Deren Anzahl ist also meist wesentlich größer als die Zahl ursprünglich in den Verbrennungsgasen vorhandener Träger.

Die Kernbildung scheint mit der besonderen Art der Verbrennung zusammenzuhängen. Es handelt sich dabei in vielen Fällen wohl um Kohlepartikelchen und bei sehr heißen Flammen, die bevorzugt Kerne zu liefern scheinen, wohl auch um verflüchtigte und wieder kondensierte Bestandteile der mit der Flamme zusammenkommenden festen Körper.

Das Vorhandensein solcher Kerne war schon frühzeitig durch die zuerst von Aitken[1]), R. v. Helmholtz und Richarz[2]) beobachtete kondensierende Wirkung der Flammengase auf den Dampfstrahl angezeigt worden, wobei die letztgenannten Beobachter allerdings unzutreffenderweise[3]) die „Ionen" der Flamme für die Reaktion verantwortlich machten. Es ergab sich in voller Übereinstimmung mit den vorstehend mitgeteilten Trägermessungen, daß namentlich heiße Flammen starke Nebelkernbildung besitzen, während die reine Alkohol- oder Ätherflamme nicht auf den Dampfstrahl wirkt. In die Flamme gebrachte Salzstäubchen führen zu stark erhöhter Kernbildung.

Sämtliche bisherigen Beobachtungen über die Kerne beziehen sich auf die abgekühlten Verbrennungsgase, für die das Vorhandensein von Kernen kaum verwunderlich ist. Daß aber auch im Innern der heißen Bunsenflamme Kerne vorhanden sind, welche die Elektrizitätsleitung merklich

1) J. Aitken, Trans. Roy. Soc. Edinb. **30**, 337, 1881.

2) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **32**, 1—19, 1887; R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. **40**, 161—202, 1890.

3) Vgl. P. Lenard, Heidelb. Akad. d. Wiss., 29. Abh., 1914.

beeinflussen, zeigte sich erst im Verfolg der theoretischen Auswertung der Trägermessungen (C d).

B. Diffusion der leuchtenden Metalldämpfe in der Flamme.

Während die vorhergehenden Untersuchungen Aussagen über die elektrischen Zustände der Bestandteile der Flamme zulassen, ohne die Beschaffenheit derselben im neutralen Zustand erkennen zu lassen, führt die Untersuchung der Diffusion der leuchtenden Dämpfe zur Kenntnis des mittleren Zustands der Metallatome, der bei der relativ überwiegenden Dauer des neutralen Zustands mit diesem nahe übereinstimmen wird. Auf diesem Wege ist auch die Berechtigung zu der durch das Studium der Lichtemission der Metalldämpfe nahegelegten Annahme zu prüfen, daß die Zentren dieser Emission ebenso wie die im ablenkbaren leuchtenden Dampfstreifen zeitweilig wanderungsfähigen positiven Elektrizitätsträger Atome des betreffenden Metalls seien.

Messungen dieser Art sind zuerst im Jahre 1905 von Jessel[1]) begonnen und später von Becker [53], teilweise zusammen mit Laub, näher durchgeführt worden. Die angewandte Methode beruhte auf der Bestimmung der Helligkeitsverteilung unmittelbar unterhalb einer in der Flamme befindlichen Salzperle in normal zur Strömungsrichtung der Flamme liegenden Blickschnitten durch den infolge der Diffusion gegen die Flammenströmung daselbst vorhandenen leuchtenden Dampf. Die gemessene Helligkeit diente dabei als Relativmaß der Dichte des leuchtenden Dampfes, die beide durch ein einfaches von Gouy (siehe D c) gefundenes Gesetz in Beziehung zueinander stehen.

Aus dem auf diese Weise bestimmbaren Diffusionskoeffizient D kann auf die Größe bzw. Masse der diffundierenden Teilchen geschlossen werden auf Grund der Beziehung

$$D = \frac{\sigma_0^2}{s^2} \cdot \sqrt{\frac{2}{\varkappa(\varkappa+1)}} \cdot D_0,$$

worin D_0 der Diffusionskoeffizient der Flammenmoleküle, σ_0 deren Durchmesser, s die Radiensumme von diffundierenden Teilchen und Flammenmolekül, $\varkappa$ ihr Massenverhältnis ist, alles bezogen auf die Temperatur der Flamme an der Stelle, wo die Diffusion gemessen wird.

Becker fand für Natriumdampf Diffusionskoeffizienten zwischen 0,82 und 1,07, während sich für Natriumatome mit Benutzung der Flammenkonstanten 1,59, für Na_2O dagegen 0,42, berechnen ließ. Die gefundenen Werte lagen also zwischen den für freie Atome und das

1) Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 17, 198, 1905.

Oxyd des Natriums zu erwartenden Werten, was andeuten könnte, daß in der Flamme der chemisch gebundene Zustand der Metallatome merklich vertreten ist und offenbar abwechselnd mit dem freien Zustand am gleichen Atom sich vorfindet.

Nach der gleichen Methode hat späterhin Weiß[1]) für eine Reihe von Metallen Messungen durchgeführt, deren teilweise Ergebnisse die Tabelle 13 enthält zusammen mit Werten des Diffusionskoeffizienten, wie sie in der von Weiß benutzten Flamme für einige Annahmen über die Natur der diffundierenden Teilchen nach der Berechnung von Lenard zu erwarten wären.

Tabelle 13.

Diffusionskoeffizienten in der Bunsenflamme.

Metall	*D* beobachtet	*D* berechnet für				
		freie Metallatome	Metallatome mit Anlagerung von 1 Flammenmolekül	2 Flammenmolekülen	3 Flammenmolekülen	Metalloxyd
Li	1,3	11,4	3,7	1,6	1,05	2,1
Na	1,2	3,8	2,1	1,1	0,77	0,86
Tl	0,8	0,61	0,41			0,12
Sr	1,0	1,04	0,81			0,82

Der Vergleich zeigt, daß die diffundierenden Teilchen im Durchschnitt namentlich bei Lithium und Natrium etwas größer sind als die Atome, daß sie also Anlagerungen oder chemische Bindungen zeigen, die aber immer nur der Aufnahme von wenigen Molekülen entsprechen. Große Molekülkomplexe sind im Durchschnitt jedenfalls nicht anzunehmen. Lenard hält die zeitweilige Bildung von Oxyden für wenig wahrscheinlich und glaubt nur eine zeitweilig mit dem freien Zustand wechselnde Zusammenlagerung der einzelnen Metallatome mit ihrer Natur nach nicht näher festgestellten Molekülen der Flammengase annehmen zu müssen.

Bei Thallium und vielleicht auch bei Strontium[2]) scheint ganz überwiegend der freie Zustand des Atoms vorhanden zu sein, während bei

1) Die Beobachtungen wurden vor Ausbruch des Krieges fertig gestellt, ohne indes noch veröffentlicht werden zu können. Ihre Ergebnisse sind von Lenard [67] zu Schlüssen benutzt worden, die wir hier angeben.

2) Bei Strontium wird der Diffusionskoeffizient durch kleine Anlagerungen nur wenig geändert; daher ist bei ihm kein sehr sicherer Schluß möglich.

Lithium relativ große Anlagerungen bzw. chemische Bindung anzunehmen sind. Eine Mittelstellung nimmt Natrium ein.

Im Jahre 1912 sind Diffusionsmessungen auch von H. A. Wilson [61] für die Alkalimetalldämpfe ausgeführt worden. Er benutzt die Koordinaten der breitesten Stelle des Dampfstreifens über der Perle zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Diese Methode ist zweifellos von weit geringerer Genauigkeit als die oben angewandte, da die Lage des größten horizontalen Durchmessers des Dampfstreifens nicht genau feststellbar ist und im übrigen von den wenig definierten Strömungsverhältnissen in der Nähe der Flammengrenze stark beeinflußt wird. Die von ihm erhaltenen Werte liegen zwischen 14,5 beim Lithium und 4,4 bei Cäsium; sie liegen also noch über den Werten, die für freie Atome zu erwarten wären (vgl. auch A. Becker [62]), was ihre Genauigkeit um so fraglicher erscheinen läßt.

C. Theoretische Zusammenfassung. Theorie von Lenard.

a) Entstehungsweise und Natur der Elektrizitätsträger.

Nachdem durch die älteren Beobachtungen erkannt worden war, daß die Elektrizitätsleitung in Flammen auf die Gegenwart wanderungsfähiger Träger elektrischer Ladung zurückzuführen ist, war es bei dem damaligen Stand der Kenntnis der Gasleitung überhaupt naheliegend, die Flammenleitung mit derjenigen der Elektrolyte in Parallele zu stellen und damit die Ladungsträger der Flamme als elektrolytische Ionen aufzufassen. Da diese Vorstellung auch den ersten quantitativen Feststellungen zu entsprechen schien, so wurde sie von späteren Beobachtern längere Zeit festgehalten.

Auffallenderweise wird auch noch in kürzlich von Thieme[1]) mitgeteilten Arbeiten über elektrische Abscheidung von Kohlenstoff oder Metallen aus Flammen die Annahme einer Elektrolyse vertreten, wofür auch diese Versuche keinen Anhalt bieten. Daß die Atome von Kohlenstoff oder eines Metalls mit einer oder mehreren Elementarladungen zur Kathode wandern müssen, wenn sie als „aktive Atome" in der Flamme ein oder mehrere Elementarquanten (wohl je nach der Höhe der Flammentemperatur und der Natur des Atoms) verloren haben, erscheint selbstverständlich (vgl. das Folgende und auch A IIIb, S. 203).

Es ist demgegenüber bereits im Jahre 1902 mit Bestimmtheit von Lenard [30] festgestellt worden, daß von elektrolytischer Leitung der

1) B. Thieme, Ztschr. phys. Chem. 78, 490, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 187—194, 221—229, 1916.

Flamme keine Rede sein kann. Während nämlich der Träger der positiven Ladung in der Flamme leicht als materieller Bestandteil des zerstäubten Salzes nachweisbar ist, konnte kein entsprechendes negatives elektrolytisches Ion in der Flamme gefunden werden. Lenard hat gezeigt, daß beim Verdampfen einer Kochsalzperle in der Flamme selbst mit den empfindlichsten verfügbaren Mitteln kein negativ geladenes Chlor nachweisbar ist.

Es muß daher angenommen werden, daß das Metallatom, welches sowohl für die Lichtemission als die Leitfähigkeit einer Flamme ausschlaggebend ist, das bei der Ablenkung des leuchtenden Dampfstreifens als positiver Elektrizitätsträger erscheint und für die Diffusion im wesentlichen maßgebend ist, durch chemische Reduktion oder thermische Dissoziation des eingeführten Salzes in Freiheit gesetzt wird, wobei eine elektrische Polarität nicht auftritt.

Seine überschüssige positive Ladung muß das Atom auf andere Weise erhalten. Die Betrachtung der Wanderungsgeschwindigkeiten führte Lenard zu der Erkenntnis, daß die positive Ladung des Atoms die Folge einer nach seiner Befreiung aus dem Molekülverband stattfindenden Emission eines Elektrons (oder deren mehrerer) ist, und daß das hierbei in Freiheit gesetzte Elektron den in den Salzflammen nachweisbaren negativen Elektrizitätsträger darstellt. Die Größe der Wanderungsgeschwindigkeit lehrt weiter, daß das Elektron nicht dauernd in Freiheit bleibt, sondern zeitweise sich an Flammengasmolekülen anlagert, zeitweise vom positiven Träger (Metallatom) wieder aufgenommen wird. Die Werte der Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger gestatten unter Hinzunahme gewisser Vorstellungen über ihre Größe die relative Dauer des freien und absorbierten Zustandes des Elektrons anzugeben, während aus der Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen im wanderungsfähigen, nicht neutralisierten Zustand ein Einblick in die Art der Bewegung des Elektrons zwischen den Gasmolekülen zu gewinnen ist.

Als Ursache der Elektronenemission seitens der Atome betrachtet Lenard [42] die „Nähewirkung", d. i. die bei großer gegenseitiger Nähe zweier Atome stattfindende Wirkung des Ineinandergreifens der elektrischen Felder der Atome. Diese kann nur beim Zusammentreffen zweier Atome zustande kommen, so daß also die Zahl der Zusammenstöße für die Häufigkeit der Elektronenemission maßgebend wird, wobei aber nicht der Stoß selbst, sondern nur die während desselben vorhandene große Nähe der Atome elektronenbefreiend wirken soll.

Die große Wirkung der Metallatome in der Flamme nötigt zu der

Auffassung, daß diese Atome vornehmlich der Nähewirkung zugänglich, „aktiv“ sind. Bei den anderen Atomen bzw. Molekülen der Flamme tritt die Erscheinung jedenfalls sehr beträchtlich zurück. Daß auch das Zusammentreffen der Metallatome mit diesen anderen Molekülen kaum elektronenbefreiend wirkt, geht aus den zur Entscheidung hierüber angestellten Versuchen bei verändertem Druck hervor, sofern sie Unabhängigkeit der freien Elektronenzahl vom Druck ergeben. Andererseits lassen die Versuche über die Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Chlor erkennen (vgl. A I c), daß die Wirkung der Metallatome durch ihre chemische Bindung wesentlich reduziert, wenn nicht völlig aufgehoben wird.

Demnach ist zu erkennen, daß die Elektronenbefreiung und damit gleichzeitig auch die positive Aufladung der aktiven Atome (Metallatome) mindestens ganz überwiegend beim Zusammentreffen je zweier solcher Atome stattfindet.

Diese Vorstellungen bilden die Grundlage für die quantitative theoretische Behandlung der Flammenvorgänge, die Lenard [59] seit 1911 sehr eingehend auf alle beobachtbaren Erscheinungen an Flammen mit dem Ergebnis einer vortrefflichen Übereinstimmung mit der Erfahrung angewandt hat [64, 65, 66, 67]. Wir gehen im folgenden hierauf näher ein.

b) Emission und Neutralisation der Elektronen.

Es sei n die Zahl der „aktiven Atome“ (Metallatome) im cm^3,

φn die Zahl der freien (nicht gebundenen oder angelagerten) Atome im cm^3,

q die „Emissivitätskonstante“ der betreffenden Atome, d. i. diejenige Zahl, die angibt, wieviel Elektronen bei einem einzigen Zusammenstoß in Freiheit gesetzt werden,

c_m die sekundliche Zahl der Zusammenstöße eines bestimmten freien aktiven Atoms mit seinesgleichen dividiert durch die Zahl der letzteren im cm^3,

so ist die Anzahl wirksamer Zusammenstöße unter allen aktiven Atomen in der Volumeneinheit $c_m \cdot n^2 \varphi^2$ und damit die Zahl in der Zeiteinheit emittierter Elektronen, d. i. auch die Zahl gleichzeitig gebildeter positiver Träger

$$Z_e = c_m \cdot n^2 \varphi^2 \cdot q\,.$$

Es sei β der Bruchteil positiv geladener aktiver Atome,

c_q die sekundliche Zahl der Zusammentreffen eines Elektrons in wanderungsfähigem Zustand mit den positiven Trägern dividiert durch die Zahl derselben im cm^3,

$\mathfrak{r}$ die „Rekombinationskonstante“, deren Produkt mit der Zahl der Zusammenstöße (entgegengesetzter Ladungen) die Zahl der Neutralisationen gibt,

so findet sich für letztere Zahl

$$Z_n = c_q \cdot n^2 \cdot \beta^2 \cdot \mathfrak{r}.$$

Da im Gleichgewichtszustand $Z_e = Z_n$ ist, so findet sich die „Ladungszahl“ $\beta = \varphi \cdot \sqrt{\frac{c_m}{c_q} \frac{q}{\mathfrak{r}}}$ und, wie leicht ersichtlich, die mittlere Dauer des ununterbrochen wanderungsfähigen Zustandes eines Elektrons und eines positiven Trägers

$$\Delta_w = \frac{1}{c_q \cdot \beta n \cdot \mathfrak{r}},$$

und die mittlere Dauer des neutralisierten Zustandes von Elektron und Träger

$$\Delta_n = \frac{1}{c_m \varphi^2 n q} = \frac{\Delta_w}{\beta},$$

sodaß das Verhältnis beider Dauern, wie erforderlich, β wird.

c) Die Bewegung der Elektronen in der Flamme.

Wir haben bereits darauf hingewiesen (A III b), daß die Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen in vielen Fällen nur zu einem „vermeintlichen“ Wert „w“ führte, der mit dem wahren Wert w durch die Beziehung „w“ $= \frac{v}{\delta} \Delta_w \cdot w$ in Verbindung gebracht werden konnte. Die Erkenntnis, daß das nachgewiesene Quadratwurzelgesetz der Atomgewichte sich nur auf „w“ beziehen könne, führte zu dem Resultat, daß die Ladungszahl β bei den Alkalimetallen proportional der Wurzel aus dem Atomgewicht sei. Daraus ist mit Hilfe einer im vorhergehenden Abschnitt für β gefundenen Beziehung zu schließen, daß die Emissivitätskonstante q nahe proportional dem Atomgewicht des Alkalimetalls sein müsse. Je höher also das letztere, um so mehr ist auch der Fall doppelter oder mehrfacher Elementarladung zu erwarten.

Eine einfache Erklärung aus den erhaltenen Formeln findet auch die beobachtete Abhängigkeit der vermeintlichen Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen von deren Konzentration. Setzt man oben für Δ_w den früheren Wert und für $\beta \cdot n = Q$ die Zahl der Elektronen im cm^3 ein, so wird

$$„w“ \cdot Q = \frac{v}{\delta} \frac{w}{c_q \cdot \mathfrak{r}} = \frac{v}{\delta} \cdot \frac{w}{89 \times 10^6 \cdot r_p{}^2 \cdot B \cdot \mathfrak{r}},$$

wo c_q unter teilweiser Benutzung von Flammenkonstanten durch den entsprechenden anderen Ausdruck ersetzt ist, in welchem r_p den Radius der positiven Träger und B eine Größe bezeichnet, deren Wert nahe 1 ist, und auf die wir hier nicht näher einzugehen haben. (Näheres siehe Lenard [67], S. 11.)

Wäre die rechte Seite konstant, was bis auf die Größe r_p als zutreffend zu betrachten ist, so würde sich „w" umgekehrt proportional zur Konzentration der Elektronen ändern müssen. Die die Beobachtungen von Wilckens enthaltende, von Lenard zusammengestellte Tabelle 14 zeigt dagegen ein erhebliches Anwachsen des Produktes „w" · Q, woraus notwendig gefolgert werden muß, daß der Radius der positiven Träger r_p mit der Anzahl derselben eine Verkleinerung erleidet, ein Resultat, auf das im folgenden Abschnitt zurückzukommen sein wird.

Tabelle 14.

	Q_1	Q_2	„w"	„w" · Q_1	„w" · Q_2
Reine Flamme	3×10^7	$0{,}5 \times 10^7$			
Flamme mit	12	2,2	11900	150×10^{10}	26×10^{10}
Elektronenzufuhr	20	3,6	9880	200	36
aus benachbarter	46	8	8420	380	67
Metallflamme	124	22	7310	900	160

Da zur Berechnung von Q die Kenntnis der wahren Wanderungsgeschwindigkeit w nötig wäre, sind für Q zwei Grenzresultate (Q_1, Q_2) angegeben, welche der Benutzung des früher erwähnten unteren und oberen Grenzwertes von w entsprechen würden, zwischen welchen also die Wirklichkeit zu suchen ist.

Über die Bewegung der Elektronen in der Flamme kann „w", nichts aussagen. Ist dagegen w bekannt, so ermöglicht die von Lenard durchgeführte theoretische Behandlung aller nach gegenwärtiger Kenntnis denkbarer Bewegungsweisen der Elektronen die tatsächlich vorhandene Art der Bewegung während der Dauer des wanderungsfähigen Zustandes zu bestimmen.

1. Wäre das Elektron dauernd von einem Molekül absorbiert, also dauernd ein negativer Träger, so würde seine Wanderungsgeschwindigkeit nach der schon früher (A III) angegebenen Formel

$$w_{\text{abs.}} = \frac{e}{Ds^2 W} \frac{1+\mu}{2\pi\sqrt{\mu}} \cdot \Omega_\mu$$

bestimmt sein, in welcher jetzt noch der „Verteilungsfaktor" Ω_μ hinzugefügt ist, der der Tatsache Rechnung trägt, daß die molekularen Geschwindigkeiten, die in der ursprünglichen Formel nur mit einem ein-

heitlichen mittleren Wert angenommen waren, dem Maxwellschen Verteilungsgesetz unterworfen sind. Der Wert von Ω_μ hängt vom Massenverhältnis von Träger und Gasmolekül ab und hat für materielle Träger einen Wert unter 2.

2. Wäre das Elektron dauernd frei und würde es sich mit gastheoretischer Geschwindigkeit nach Art von Gasmolekülen bewegen, d. h. unter elastischen Stößen an den Molekülen hin- und herreflektiert werden, so würde seine Wanderungsgeschwindigkeit durch

$$w_{\text{frei, gasth.}} = \frac{1}{2\pi} \frac{e}{D \cdot r^2 W} \sqrt{\frac{M}{m}} \, \Omega_\mu = \frac{1}{2} \frac{L_q}{W} \frac{e}{\sqrt{Mm}} \, \Omega_\mu$$

gegeben sein, wo

L_q und m die mittlere freie Weglänge und die Masse des Elektrons,
M die Masse eines Gasmoleküls ist,

und wo wieder der Verteilungsfaktor hinzukommt durch die Annahme, daß das Maxwellsche Verteilungsgesetz auch auf die als gastheoretisch angenommene ungeordnete Geschwindigkeit der Elektronen zutreffe. Der Wert von Ω_μ liegt nach der numerischen Berechnung für freie Elektronen zwischen 2 und 4 (vgl. Lenard [66], S. 77).

3. Wäre das Elektron dauernd frei und würde es sich mit beliebiger (a-fach gastheoretisch bezeichneter) Geschwindigkeit, aber immer noch nach Art von Gasmolekülen bewegen, so wäre seine mittlere Wanderungsgeschwindigkeit

$$w_{\text{frei}, a} = \frac{1}{a} \cdot w_{\text{frei, gasth.}}$$

4. Würde der Zustand des Elektrons zwischen dem freien und dem absorbierten abwechseln derart, daß das mit a-fach gastheoretischer Geschwindigkeit bewegte freie Elektron (im allgemeinsten Fall) im Mittel jeweils $(\varrho - 1)$ mal an den Gasmolekülen reflektiert, dann aber absorbiert im Trägerzustand ξ freie Weglängen zurücklegen würde, so daß es also durchschnittlich ϱ Weglängen im freien und $\left(\xi - \frac{1}{2}\right)$ Weglängen im absorbierten Trägerzustand wäre, worauf der Zyklus der Zustände sich wiederholte, so wäre seine mittlere Wanderungsgeschwindigkeit[1])

1) Es ist in dieser und dementsprechend auch in der folgenden Formel ein numerisches Versehen korrigiert, das von Herrn A. Schur, Teilnehmer des Heidelberger physikalischen Seminars, aufgefunden und gleichzeitig auch von Herrn E. Riecke an Herrn Lenard mitgeteilt worden ist.

$$w_{\varrho\xi} = \frac{\frac{32}{3}\frac{\varrho}{a^2} + \xi + \left(\frac{1}{2}\right)^{\xi-1} - \frac{23}{12}}{\frac{4\sqrt{2}\cdot\varrho}{a}\sqrt{\frac{m}{M}} + \xi - \frac{1}{2}} \cdot w_{\text{abs.}}$$

Lenard hat gezeigt, daß zur Bestimmung der Unbekannten a Messungen über die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz bei der Elektrizitätsleitung durch Metalldämpfe dienen können, wobei es sich aber nur um Abweichungen infolge Nichtproportionalität der Wanderungsgeschwindigkeit mit dem Felde handelt.

Die Theorie ergibt für diese prozentische Abweichung den Ausdruck

$$\varDelta(w_{\varrho\xi}) = 50\left(\frac{LeF}{W^2M}\right)^2 \cdot \left[\frac{8}{a^4}\,\frac{\frac{\omega_{\text{frei},\,a}}{\omega_{\varrho\xi}} - 1}{1 + B^{-1}} + \frac{9}{4}A^2\,\frac{\frac{2\,\omega_{\text{abs.}}\cdot A}{\omega_{\varrho\xi}} - 1}{1 + B}\right],$$

worin

$$A = \frac{\xi + \left(\frac{1}{2}\right)^{\xi-1} - \frac{23}{12}}{\xi - \frac{1}{2}}, \qquad B = \frac{\varrho}{\xi - \frac{1}{2}}\,\frac{4\sqrt{2}}{a}\sqrt{\frac{m}{M}} \text{ ist}$$

und ω jeweils das entsprechende $w \cdot F$.

Durch Kombination dieser Gleichung mit der obigen für $w_{\varrho\xi}$ kann a und $\frac{\varrho}{\xi - \frac{1}{2}}$ in Annäherung gefunden werden, falls die Abweichung vom Ohmschen Gesetz und die wahre Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen bekannt wäre. Beides trifft nur in bis jetzt wenig befriedigender Weise zu, wie wir namentlich für w im früheren schon erwähnt haben. Bezüglich $\varDelta(w)$ stützte sich Lenard auf die Beobachtung von Andrade, wonach in der strontiumhaltigen Bunsenflamme bei einem Feld von 50 Volt/cm noch keine Abweichung vom Ohmschen Gesetz merklich war, und auf die von Franck[1]) ermittelten Stromspannungskurven bei reinem Argon. Da in beiden Untersuchungen eine Abweichung überhaupt nicht gefunden wurde, so konnte auf diesem Wege nur ein unterer Grenzwert von a für verschiedene Annahmen über $\frac{\varrho}{\xi - \frac{1}{2}}$ erhalten werden.

Lenard fand, daß der Wert von a von der Einheit nicht sehr verschieden sein könne, d. h. daß die Elektronen mit gastheore-

1) J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 291, 1910.

tischer Geschwindigkeit, also wie Gasmoleküle von Elektronenmasse, sich bewegen; er nahm daher diesen Wert für die weiteren Betrachtungen an.

Unter Benutzung des von uns schon erwähnten unteren Grenzwertes der wirklichen Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen $w > 13500$ findet sich dann für $\frac{\varrho}{\xi - \frac{1}{2}} > 7$.

Da $\xi \geq 1$, falls der absorbierte Zustand überhaupt vorkommt, so wird $\varrho - 1 > 2{,}5$, d. h. das freie Elektron erleidet mindestens zwei Reflexionen an Flammenmolekülen, ehe es an einem solchen absorbiert wird. Es ist also dadurch das Statthaben echter Elektronenreflexion an einzelnen Molekülen zweifellos nachgewiesen. Diese Angaben beziehen sich auf die Bunsenflamme. Von weiteren Untersuchungen der wirklichen Wanderungsgeschwindigkeit w der Elektronen wird noch Genaueres über die Elektronenreflexion und Absorption in Flammen verschiedener Art zu erfahren sein.

Es kann schließlich noch die mittlere Zahl der Wechsel zwischen freiem und absorbiertem Zustand eines Elektrons innerhalb einer einzelnen seiner wanderungsfähigen Perioden angegeben werden. Dieselbe wird sein

$$P = \frac{A_w}{\tau_\varrho + \tau_\xi},$$

wo der Nenner die Gesamtzeit darstellt, welche ein einziger Zyklus der Zustandswechsel beansprucht, während der Zähler die Gesamtdauer des wanderungsfähigen Zustandes ist. Da die Werte des Nenners die Zeiten angeben, welche zur Zurücklegung von ϱ freien, bzw. $\xi - \frac{1}{2}$ absorbierten Weglängen im Gas erforderlich sind, so muß sein

$$\tau_\varrho = \frac{\varrho}{r^2 \pi N \sqrt{W^2 + v_1^2}}, \quad \tau_\xi = \frac{\xi - \frac{1}{2}}{(r + r_n)^2 \pi N \sqrt{W^2 + W_n^2}},$$

wo N die Anzahl Gasmoleküle im cm^3,
r der Radius der Gasmoleküle,
r_n der Radius des negativen Trägers,
W_n die mittlere molekulare Geschwindigkeit des Trägers,
v_1 die mittlere ungeordnete Geschwindigkeit des Elektrons ist.

d) Die positiven Elektrizitätsträger.

Die Dauer ihres wanderungsfähigen und neutralen Zustandes ist dieselbe wie für die Elektronen.

Wäre die Annahme berechtigt, daß die Größe der positiven Träger mit derjenigen der Metallatome oder etwa der aus den Diffusionsversuchen abzuleitenden Größe identisch sei, so würde die beobachtete Wanderungsgeschwindigkeit unmittelbar zur Bestimmung der Ladungszahl β geeignet sein[1]). Diese Annahme ist aber im allgemeinen jedenfalls unzutreffend, wie bereits der Gang von „w“ · Q für die Elektronen andeutete. Wie Lenard gezeigt hat, folgt derselbe Schluß auch aus der beobachteten Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger von der Konzentration, die dabei in einfacher Weise eine vollständige Erklärung findet.

Lenard nimmt an, daß die reine Bunsenflamme eine gewisse beschränkte Anzahl von Kernen verschiedener Größe enthält, wie sie in den Verbrennungsgasen direkt nachweisbar waren. Diese Kerne dienen den positiven Trägern als Anlagerungspunkte und verursachen daher eine deren Wanderungsgeschwindigkeit stark verringernde Beschwerung derselben[2]). Einige positive Metallatome können, namentlich bei großem Metallgehalt, der Anlagerung entgehen; diese bilden die Träger II. Art (vgl. A III a).

Sind Kerne verschiedener Größe vorhanden, so wird die Anlagerung der Träger zunächst vorwiegend an den größeren stattfinden und dann bei großer Anzahl der Träger auch auf die kleineren Kerne übergehen. Dies erklärt die beobachtete Zunahme der Wanderungsgeschwindigkeit mit wachsender Konzentration. Ist die Trägerkonzentration der Flamme kleiner als diejenige der größeren Kerne, so wird eine geringe Änderung der Trägerkonzentration nur mit einer Änderung der Zahl, aber nicht der Größe der Anlagerungen verbunden sein, und es wird infolgedessen die beobachtbare Wanderungsgeschwindigkeit von der Konzentration innerhalb des kleinen durch die Konzentration an großen Kernen bestimmten Bereichs unabhängig sein. Das erklärt das Auftreten einer „Grenzzone“.

Am deutlichsten geht die Existenz der Kerne unmittelbar aus der Form des Dampfstreifens hervor, der im elektrischen Feld von einer Salzperle aufsteigt. Dieser Streifen ist bei geringen Metallgehalten im Feld fast ebenso schmal wie ohne Feld, während aus den mitgeteilten

1) Die ersten Berechnungen von β machen noch diese einfache Annahme (Lenard [30], Ebert [55], Andrade [58j]); die so erhaltenen Werte sind zu klein.

2) Für die Elektronen bzw. negativen Träger kommen diese Kerne wohl wegen des bei hoher Temperatur stets sehr leichten Wiederfreiwerdens eines überschüssigen Elektrons kaum in Betracht.

Gleichungen leicht zu entnehmen ist, daß er eine beträchtliche Verbreiterung im Feld erleiden müßte, falls nur einzelne Atome oder Anlagerungen von relativ wenig Molekülen als Träger in Betracht kämen.

Man erkennt, daß Angaben über die wichtige Größe β aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der positiven Träger nur dann abgeleitet werden können, wenn die komplizierende Wirkung der Kernanlagerungen beseitigt ist. Dies wäre rein experimentell wohl möglich durch Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeiten in kernfreien Flammen, die, nach den Dampfstrahlversuchen zu urteilen, möglich sind. Da indes alle bis jetzt vorliegenden Beobachtungen an der kernhaltigen Bunsenflamme ausgeführt worden sind, ist eine rechnerische Elimination des Kerneinflusses notwendig. Lenard hat diese Elimination durchgeführt und aus den Beobachtungen die in Tabelle 15 verzeichneten mittleren Trägerradien als Funktion der Trägerkonzentration abgeleitet.

Tabelle 15.

	Konzentration der + Träger bzw. freien Elektronen $n\beta = Q$	Mittlerer Radius der + Träger r_p
	pro cm³	
Metallfreie Flamme	10^7	(ca. $600 \cdot 10^{-8}$ cm)[1])
	ca. $5 \cdot 10^8$	(ca. $250 \cdot 10^{-8}$ cm)
Na-Flamme	10^{10}	$20 \cdot 10^{-8}$ cm
	$1,4 \cdot 10^{12}$	$15 \cdot 10^{-8}$ cm

Mit dieser Kenntnis kann β in den Fällen berechnet werden, in denen die Wanderungsgeschwindigkeit w_+ in ihrem Zusammenhang mit der Trägerkonzentration beobachtet wurde. Lenard hat diese Berechnung des Absolutwertes von β für Natrium durchgeführt und für die anderen Alkalimetalle die Werte von β für gleiche Elektronenkonzentrationen mit Hilfe des Quadratwurzelgesetzes aus den Atomgewichten hergeleitet. Aus den so erhaltenen β-Werten konnte dann rückwärts die Wanderungsgeschwindigkeit der betreffenden Träger sowie die zugehörige Metallkonzentration hergeleitet werden unter der Voraussetzung, daß die Kerne von den Metalldämpfen unabhängig sind. Das Ergebnis ist das folgende (siehe Tabelle 16).

Da im Ausdruck für die Ladungszahl β (Cb) die Stoßzahl c_q vom Trägerradius r_p abhängt, wird β selbst ebenfalls von der Trägerkonzentration abhängig.

1) Aus den Wilckensschen Werten von Q. „w" berechnet. Bei allen Berechnungen wurde der Rekombinationskoeffizient $\mathfrak{r} = 0,01$ angenommen.

Tabelle 16.
Berechnete Werte von β und w_+ der Alkalimetalle bei den Konzentrationen n in der Bunsenflamme.

$Q = n \cdot \beta$	*Li*			*Na*		*K*			*Rb*			*Cs*		
	β	w_+	n	β	n	β	w_+	n	β	w_+	n	β	w_+	n
10^{10}	0,06	0,055	$2 \cdot 10^{11}$	0,1	10^{11}	0,14	0,12	$8 \cdot 10^{10}$	0,2	0,17	$5 \cdot 10^{10}$	0,27	0,22	$4 \cdot 10^{10}$
$1,4 \times 10^{12}$	0,08	0,11	$2 \cdot 10^{13}$	0,14	10^{13}	0,2	0,26	$8 \cdot 10^{12}$	0,27	0,39	$5 \cdot 10^{12}$	0,33	0,48	$4 \cdot 10^{12}$
beobacht. wurde		0,07	$3 \cdot 10^{11}$										0,44	$4 \cdot 10^{12}$

e) Zustände der Metallatome in der Flamme.

Aus der Zusammenstellung der für die Elektronen, die positiven Träger und den mittleren Zustand der Metallatome aus der Diffusion erhaltenen Ergebnisse kann folgendes Gesamtbild vom Verhalten der Metallatome in der Flamme entnommen werden:

Die durch Reduktion des Salzes in der Flamme in Freiheit gesetzten Metallatome sind ursprünglich elektrisch neutral, emittieren aber bei ihren gegenseitigen wirksamen Zusammenstößen (durch Nähewirkung) Elektronen[1]) und werden dadurch positive Elektrizitätsträger.

Im Trägerzustand findet Anlagerung an Kerne der Flamme statt. Nach Verstreichen einer mittleren Zeit Δ_w erfolgt Aufnahme eines Elektrons von außen, was zu Neutralisation des Trägers für eine mittlere Zeitdauer Δ_n führt. Beim Übergang in diesen Zustand verschwindet offenbar die Anlagerung an die Kerne, da andernfalls der beobachtete Diffusionskoeffizient von weit geringerer Größenordnung sein müßte. Man kann annehmen, daß das neutralisierte Metallatom deshalb vom Kern entweicht, weil die elektrischen Ladungskräfte fehlen, die es im geladenen Zustand am Kern festgehalten hatten.

Die frei gewordenen neutralen Atome bleiben aber im allgemeinen nicht während der ganzen Dauer Δ_n frei, sondern sie zeigen nach der Größe des Diffusionskoeffizienten mehr oder weniger vorübergehende

1) Es ist im obigen das Entweichen nur eines Elektrons pro Metallatom angenommen. Die Annahme einer Emission von mehr als einem Elektron wäre bei Werten von $q > 2$ erforderlich; es wäre in solchem Falle die Anzahl positiver Träger nicht mehr mit derjenigen der Elektronen identisch, und die Schlüsse aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der + Träger müßten in übrigens leicht ersichtlicher Weise modifiziert werden.

Anlagerungen oder chemische Bindungen, die aber immer nur der Aufnahme von wenigen Molekülen entsprechen.

Ob dann auch in diesem letzteren Zustand oder nur im völlig freien Emissivität vorhanden ist, ist bis jetzt im einzelnen nicht entschieden. Von feinerer quantitativer Auswertung exakter Diffusionsmessungen wären für die Frage der Emissivität wohl weitere Einblicke zu erhalten.

Nach bisheriger Kenntnis kommt für die Zustände einiger Metallatome in der Flamme folgendes von Lenard gegebenes Bild in Betracht.

Es sind unter 100 Atomen	bei *Li*	*Na*	*Cs*	*Tl*
gleichzeitig elektr. neutral und frei	nicht viele	vielleicht 30—40	zusammen ca. 70	die meisten
elektrisch neutral u. an wenig Moleküle gelagert oder chem. gebunden	die meisten	vielleicht 50—60		nicht viele
positiv geladen und dabei meist an größere Kerne gelagert	ca. 6	ca. 10	ca. 30	ca. 6

f) Elektrizitätsleitung.

Wegen der relativ sehr geringen Beweglichkeit der positiven Träger kann der Elektrizitätstransport im elektrischen Felde mit guter Annäherung ausschließlich der Zahl und Beweglichkeit der freien Elektronen zugeschrieben werden.

Sind heiße Elektroden in der Flamme, so setzt sich die Elektronenerzeugung aus mehreren Einzelbeträgen zusammen. Außer der durch die Zusammenstöße der Metallatome veranlaßten Volumenwirkung kommt eine Elektrodenwirkung in Betracht, die Lenard ansieht als eine Elektronenemission (auch durch Nähewirkung) beim Zusammenstoß der Metallatome der Flamme mit den Atomen des Elektrodenmetalls. Die Zahl letzterer Zusammenstöße wird proportional sein der Metallkonzentration n in der Flamme, während die Zahl der ersteren Zusammenstöße proportional n^2 ist. Daher wird bei wenig Metall in der Flamme die Elektrodenwirkung, bei mehr Metall die Volumenwirkung im allgemeinen überwiegen, wie wir das auch oben (A I b) schon angenommen haben.

Die Elektrodenwirkung findet ausschließlich an der Kathode statt — falls die Emission der Elektronen beim Auftreffen der freien Metallatome im wesentlichen aus der Elektrodenoberfläche erfolgt (Ref.)[1] — da diese Elektronen an der Anode sofort wieder durch das elektrische Feld zurückgezogen werden, so daß sie für die gesamte Ladungsabgabe an der Anode nicht in Betracht kommen. Ist die Kathode gekühlt, so fällt die Elektrodenwirkung fort; es kommen dann die Metallatome der Flamme nicht mehr im freien, reduzierten Zustand an die Elektrode, sondern nur im chemisch gebundenen und auch in diesem nur mit der der Kühlung entsprechenden langsamen Molekularbewegung, so daß die Nähewirkung versagt.

Lenard nimmt schließlich noch einen dritten Elektronenbefreiungsprozeß hinzu, welcher ausschließlich an der Kathode seinen Sitz hat und besonders bei großen Elektrodenspannungen merklich wird. Da nämlich alle Metallatome mit positiver Ladung nach der Kathode wandern, so sammelt diese Metall aus der Flamme an, wie durch den Versuch leicht nachweisbar ist, und dieses wird meist in den chemisch gebundenen Zustand übergehen und selbst elektronenerzeugend wirken.

Ist nun d der Elektrodenabstand und wird das mit der Einheitsfläche der Elektroden zwischen diesen eingeschlossene Flammenvolumen betrachtet unter Annahme homogener Verteilung des Metalls in diesem Volumen, so wird die nach Obigem pro Sekunde in diesem Volumen erzeugte Elektronenzahl

$$Z_e = c_m n^2 \varphi^2 \cdot q \cdot d + k n q' + n f \cdot \omega'.$$

Hierin gibt der

1. Summand die nach Früherem bekannte reine Volumenwirkung;
2. Summand die Nähewirkung der gaskinetisch die Elektroden treffenden Metallatome, und zwar ist k die gaskinetische Stoßzahl pro cm^2 Fläche, Sekunde und Einheit der Metallkonzentration n, q' ein echter Bruch von gleicher Bedeutung wie die frühere Emissivitätskonstante q, jedoch mit Bezug auf die Zusammenstöße der Metallatome der Flamme mit denen der Elektroden;
3. Summand die Wirkung des an der Kathode abgeschiedenen

1) Dagegen würden die aus den auftreffenden freien Metallatomen stammenden Elektronen auch an der Anode zum Stromtransport beitragen, so daß nach Maßgabe deren Häufigkeit auch in dieser Hinsicht die Temperatur der Anode Einfluß auf die Leitung gewinnen kann, wie ihn früher **Marx** aus seinen Versuchen geschlossen hat.

Metalls, dessen Menge der Wanderungsgeschwindigkeit ω' der positiven Träger im vorhandenen Feld proportional ist[1]).

Beseitigt werden Elektronen in gleicher Zeit aus dem gleichen Volumen

$$Z_n = c_q \cdot Q^2 \cdot \mathfrak{r} \cdot d + Q \cdot \omega .$$

Hierbei gibt der

1. Summand die durch Rekombination verschwindende Elektronenzahl an. Dabei ist angenommen, daß die Konzentration Q der Elektronen über den betrachteten Raum homogen und identisch mit derjenigen der positiven Träger sei, was wegen der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten nur in einem mittleren Teil des Raumes vollständig erfüllt sein kann;
2. Summand die an die Anode abgeschiedene Elektronenzahl, wenn Q die Konzentration im Gleichgewichtszustand ist.

Da im stationären Zustand $Z_e = Z_n$ sein muß, ergibt sich bei Berücksichtigung von $J = Q \cdot e \cdot \omega$ und $\omega = w \cdot F$ bzw. $\omega' = w' F$ die Gleichung

$$\frac{c_q \cdot \mathfrak{r} \cdot d}{e^2 w^2} \cdot \frac{J^2}{F^2} + \frac{1}{e} J = f \cdot n \cdot w' \cdot F + k n q' + c_m n^2 \cdot \varphi^2 \cdot q \cdot d .$$

Diese Gleichung hat bezüglich des Zusammenhanges von J und F dieselbe Form wie sie von Smithells, Dawson und Wilson teilweise empirisch mit Bezug auf J und E aufgestellt worden ist (A I a), wobei aber jetzt die konstanten Faktoren ihre ganz bestimmte physikalische Bedeutung erkennen lassen. Diese formelle Übereinstimmung mit einer durch die Erfahrung bestätigten Beziehung zeigt, daß die Hauptzüge des Verlaufes der Stromstärke mit dem elektrischen Feld durch die zugrunde gelegten Vorstellungen über den Mechanismus der Elektrizitätsleitung der Metallflammen richtig beschrieben werden. Wie die Betrachtung einiger Spezialfälle erkennen läßt, findet sich auch gute Übereinstimmung mit der Erfahrung bezüglich des Zusammenhanges von Stromstärke und Metallkonzentration.

Eine vollständige Identität der Aussagen dieser Gleichung mit der bisherigen Beobachtung kann naturgemäß insbesondere aus dem Grunde nicht erwartet werden, weil die Versuche bisher ausnahmslos die Stromstärke als Funktion der Elektrodenspannung angaben, während die gegenwärtige Gleichung sich auf den Zusammenhang mit der Feldstärke

1) Ref. möchte bemerken, daß die Hinzunahme dieses Summanden offenbar (qualitativ) dieselbe Wirkung hat wie eine Berücksichtigung des Beitrages der + Träger zum Stromtransport, der ebenfalls nur bei stärkeren Feldern nach Maßgabe von ω' merklich wird und nur diejenigen Träger betrifft, die auf ihrem wanderungsfähigen Weg bis zur Kathode gelangen.

bezieht, die im allgemeinen hinter der Elektrodenspannung beträchtlich zurückbleibt und vor allem zwischen den Elektroden keineswegs als homogen aufzufassen ist, wie wir früher (A II) eingehend gezeigt haben.

Die Auflösung der obigen quadratischen Gleichung liefert

$$J = e w F \left\{ -\frac{w F}{2 c_q d \mathfrak{r}} + \sqrt{\frac{w^2 F^2}{4 c_q^2 \cdot d^2 \cdot \mathfrak{r}^2} + \frac{k q' + f w' \cdot F}{c_q d \mathfrak{r}} \cdot n + \beta^2 n^2} \right\}.$$

Es seien noch die von Lenard betrachteten Spezialfälle erwähnt:

1. Bei geringer Feldstärke und geringem Metallgehalt kann

$$J = e w F \sqrt{\frac{k q'}{c_q d \mathfrak{r}} \cdot n}$$

gesetzt werden. Diese Beziehung bringt das von Arrhenius gefundene Quadratwurzelgesetz der Metallmenge und das nahe gleich gute Leitvermögen aller Flammen äquivalenter Metallkonzentration zum Ausdruck.

2. Bei geringer Feldstärke und größerem Metallgehalt wird

$$J = e w F \sqrt{\frac{k q'}{c_q d \mathfrak{r}} \cdot n + \beta^2 n^2}.$$

Das bei allmählich zunehmender Metallmenge ungefähr parabolische Ansteigen der Stromstärke geht mit wachsendem n in ein lineares über, wie die älteren Messungen es tatsächlich zeigten (vgl. Fig. 4). Eine Ausnahme bilden die Chloride, bei welchen der Anstieg auch bei größeren Metallmengen nahe parabolisch bleibt, was offenbar durch einen infolge Chlorgehalts verkleinerten Wert von β zu erklären ist.

Das Ansteigen des Stromes mit dem Feld betreffend zeigen die beiden Spezialfälle Proportionalität mit dem Feld, wie es bei kleinen Feldstärken auch der Beobachtung entspricht.

3. Bei größeren Feldstärken wächst J der allgemeinen Gleichung entsprechend nicht mehr proportional mit F, sondern langsamer; aber ein Sättigungsstrom tritt nicht ein, es sei denn, daß $f = 0$. Die Stromstärke wächst vielmehr bei großen Feldern, wo das die Rekombination enthaltende quadratische Glied der Ausgangsgleichung zu vernachlässigen ist, wieder linear mit dem Felde, jedoch weniger steil, da jetzt das große w der freien Elektronen durch das viel kleinere w' der positiven Träger ersetzt ist, gemäß der der Erfahrung (vgl. Fig. 2) entsprechenden Gleichung

$$J = e \cdot n f w' F + e k n q' + e \cdot d \beta^2 n^2.$$

Die erhaltenen Gleichungen zeigen ferner, daß J für alle Salze nicht genau die gleiche Funktion des Feldes sein kann, wie es nach den Versuchen von Arrhenius der Fall zu sein schien, da zwar die

meisten Koeffizienten der Gleichungen für alle Metalle nahe dieselben, f, q', β aber doch individuell sind.

Nur das bei großen Metallgehalten und großen Feldern beobachtbare starke Ansteigen des Stromes, das bereits oben (A I a) durch das Hinzukommen einer neuen Ursache der Elektronenerzeugung erklärt worden ist, wird durch die vorstehenden Gleichungen ihrer Herleitung gemäß nicht dargestellt. Diese Erscheinung bedarf vor allem näherer experimenteller Untersuchung.

Man erkennt, daß die von Lenard durchgeführten Versuche einer zusammenfassenden theoretischen Darstellung der gesamten auf die elektrischen Flammenvorgänge bezüglichen Erfahrung nicht nur zu einem einheitlichen, voll befriedigenden Gesamtbild der gegenwärtigen Kenntnis geführt haben, sondern auch der weiteren Forschung wertvolle Anhaltspunkte geben. Wie weit durch sie gleichzeitig das Problem der Lichtemission in Metallflammen gefördert worden ist, wird im folgenden Abschnitt zu betrachten sein.

D. Lichtemission [1]).

a) Die Zentren der Emission.

Daß die in salzhaltigen Flammen auftretenden Lichtemissionen Schwingungsmöglichkeiten darstellen, welche den Atomen des betreffenden Metalls zugehören, haben zuerst die Beobachtungen von Kirchhoff u. Bunsen [69] nahegelegt, und die seitherigen Erfolge der spektroskopischen Untersuchung, namentlich in der Auffindung quantitativer Beziehungen, sind als Stützen dieser Vorstellung zu betrachten.

Daß zwar auch der Zustand der chemischen Bindung der Atome das Auftreten von Lichtschwingungen nicht ausschließt, ist schon frühzeitig von Mitscherlich [70] beobachtet und seither vielfach bestätigt worden. Da die im Falle starken Überwiegens dieses Zustandes beobachtbaren Spektren von der besonderen Zusammensetzung des betreffenden Moleküls abhängen, so wird man dieses als Ganzes in solchen Fällen als Zentrum der speziellen Lichtemission zu betrachten haben, aber annehmen müssen, daß dasselbe immer nur dann für die Emission in Betracht kommt, wenn reduzierende Vorgänge fehlen oder nur in geringem Maße auftreten. In allen anderen Fällen scheint nach bis-

1) Wir behandeln hier besonders denjenigen Teil der Kenntnis über die Lichtemission, welcher mit den zuvor betrachteten elektrischen Vorgängen in Flammen in direktem Zusammenhang steht; die anderweitige Kenntnis soll nur soweit erwähnt werden, als es zur Beurteilung der Übereinstimmung oder Nichtübereinstimmung geboten erscheint.

heriger Kenntnis der gebundene Zustand des Metallatoms in bezug auf Lichtemission zurückzutreten.

Hierfür sprechen die Beobachtungen Pringsheims [75], nach denen das Auftreten der charakteristischen Emission der Alkalien an eine Reduktion der Salze gebunden ist, und die schon von Mitscherlich und Gouy [71] beobachtete und auch späterhin vielfach nachgewiesene Entleuchtung der Alkalisalzflammen durch Zuführung metallbindender Stoffe, namentlich von Chlor, Brom und Phosphorsäure [1]). Auch die Diffusionsversuche (B) weisen auf überwiegendes Vorhandensein des Metallatoms hin, wenn sie auch die Möglichkeit einer geringen und daher wohl nur zeitweiligen Anlagerung bzw. chemischen Bindung nicht vollständig ausschließen [2]).

Eine abweichende Vorstellung hat Fredenhagen [91, 92] vertreten. Da die Flammenspektren der Alkalien im allgemeinen nur in sauerstoffhaltigen Flammen zur Beobachtung kommen und, wie erwähnt, in der Chlorwasserstoff-Flamme überhaupt nicht auftreten, so glaubte er annehmen zu müssen, daß die Oxydation des Metalls eine notwendige Bedingung der betreffenden Emission sei und als Emissionszentrum durchweg das Oxyd des Metalls betrachtet werden müsse. Das Nichtauftreten der Flammenfärbung in der Chlorflamme soll darnach nur dem Fehlen des Sauerstoffs und nicht etwa der Unterdrückung des freien metallischen Zustands durch das Chlor zuzuschreiben sein, da Verf. aus der von ihm beobachteten starken Leitfähigkeit der salzhaltigen Chlorflamme [vgl. A I c] auf ebenso starke „Dissoziation" glaubte schließen zu müssen wie in Sauerstoff-Flammen.

Da die Leitfähigkeit bekanntlich nichts mit elektrolytischer Dissoziation zu tun hat und überdies die elektrischen Vorgänge in der Chlorflamme nach den bisherigen Versuchen noch nicht in quantitativer Hinsicht sicher gestellt erscheinen, so ist diese Begründung wohl nicht bindend.

Auf Grund besonderer Versuche mit evakuierten Natrium- bzw. Kalium-Metallampen, welche eine intensive Nebenserienemission der reinen Metalle erkennen ließen, beschränkte Fredenhagen seine Annahme von Oxydspektren auf die Hauptserie, während er die Nebenserienemission als eine solche der Atome gelten ließ.

Von Interesse ist im Hinblick auf diese Vorstellungen die Unter-

1) Letzteres fanden Thudichum, Proc. Roy. Soc. **30**, 278, 1880 und Foehr, Chem. Ztg. **9**, 1013, 1885.

2) Daß diese Anlagerung dem Atom während seiner Emission zugehöre, ist damit nicht gesagt.

suchung Gouys [71] über die Abhängigkeit der Helligkeit der salzhaltigen Bunsenflamme von dem Mischungsverhältnis von Leuchtgas und Luft. Die von ihm erhaltenen Relativwerte für Natrium und Lithium sind die folgenden:

Flamme	Leuchtgasmenge	Helligkeit der	
		Na-Linie	*Li*-Linie
Reduzierend	1	1	1
„	0,97	1,16	0,92
„	0,95	1,23	0,95
„	0,91	1,47	1,00
Neutral	0,87	1,51	0,96
Oxydierend	0,84	1,15	0,72
„	0,77	0,41	0,06

Wenn auch für den Gang der Beobachtung wohl die Veränderung der Temperatur, die nicht angegeben wurde, teilweise verantwortlich sein wird und vielleicht das anfängliche Steigen der Helligkeit verursachte, so zeigt die Zusammenstellung doch einen erheblichen, bei Lithium besonders starken Rückgang der Emission der Hauptserienlinien in stark oxydierender Flamme ganz im Gegensatz zur Vorstellung Fredenhagens.

Diese Verringerung der Helligkeit durch Vermehrung des Sauerstoffgehalts erfolgt nach Gouys Beobachtungen nicht bei allen Linien in gleichem Maße, und späterhin ist entsprechend von Lenard [89] gezeigt worden, daß auch bei allmählicher Entleuchtung einer *Na*-Flamme durch *Cl* die *D*-Linie relativ mehr verdunkelt wird als das Blau des kontinuierlichen Grundes, was anzeigt, daß nicht die Gesamtemission gleichzeitig einem und demselben Zentrum angehören kann.

Wird sonach die Annahme verschiedener Zentren im leuchtenden Dampf einer Metallflamme erforderlich, so besteht bisher auch bei Berücksichtigung der Untersuchungen Fredenhagens doch kein zwingender Grund, die Verschiedenheiten allgemein auf das Auftreten chemischer Bindungen des Atoms zurückzuführen, wenn von den als solche bekannten Verbindungsspektren abgesehen wird. Noch weniger gerechtfertigt wäre die in der älteren Literatur vertretene Vorstellung, welche die verschiedenen Emissionen eines Metalls verschiedenen Bruchstücken seiner Atome zuschreibt. Vielmehr weisen sowohl die eingangs erwähnten experimentellen Tatsachen als namentlich die mit dem Atomgewicht verknüpften Gesetzmäßigkeiten der Spektren auf das Atom als Träger der Gesamtemission hin und lassen es daher erforderlich er-

scheinen, die Verschiedenheit der Emissionszentren lediglich in einer Verschiedenheit der Zustände des Atoms zu suchen.

Daß es sich in der Hauptsache nur um etwa ebensoviele Zustände handeln wird, als Serien im Spektrum des betreffenden Metalls vorhanden sind, war schon durch die Auffindung der Serieneinteilung und von anderer Seite durch die Untersuchungen von Zeeman u. Lorentz nahegelegt.

Das Vorhandensein solcher verschiedener Atomzustände als Charakteristikum der Emission ist zuerst von Lenard am elektrischen Bogen [83] und bald darnach für die metallhaltige Bunsenflamme [89] nachgewiesen und eingehend untersucht worden, nachdem er bereits vorher [30] eine Verschiedenheit der elektrischen Eigenschaften in den verschiedenen Teilen der Flamme erkannt hatte. Später zeigten sich ganz entsprechende Verhältnisse beim elektrischen Funken.

Durch Betrachtung des metallhaltigen Bogens mit einem „Objektivspektroskop“ erkannte Lenard, daß die Bogenflammen aus mehreren sich gegenseitig einschließenden Hohlflammen bestehen, von denen eine jede nur eine einzelne Serie emittiert. Die Flamme der Hauptserie ist die äußerste, größte; bedeutend kleiner ist die Flamme der ersten Nebenserie, und wieder bedeutend kleiner diejenige der zweiten Nebenserie. In manchen Fällen, insbesondere beim Natrium, waren außer diesen Serien noch eine weitere bis dahin unbekannte Serie noch kleinerer Flammenbilder und noch andere neue Emissionen des *Na* wahrzunehmen [1]).

Lenard schließt aus diesen Beobachtungen, daß jedes Metallatom im Bogen, während es die verschiedenen Flammenschichten passiert, eine Reihe verschiedener Zustände annehme, deren mindestens soviele sind, als sein Spektrum Serien enthält. Über diese Zustände selbst sagen die Beobachtungen jedenfalls aus, daß sie nicht etwa Resultat der elektrischen Strömung im Bogen, sondern, wie spätere Untersuchungen zeigen, offenbar der schichtenweise verschiedenen Temperatur sind, wobei etwaiges Mitwirken chemischer Einflüsse — wohl nur be-

---

1) Da damals die Kenntnis des *Na*-Bogenspektrums bereits seit 13 Jahren (durch die umfassenden Untersuchungen von Kayser u. Runge 1890) als abgeschlossen erschien, war die Neuauffindung dieser Emissionen immerhin überraschend. In Kaysers Handbuch, Bd. VI, *Na*-Tab. S. 146 ff. werden die neuen Linien den Herren Konen, Hagenbach bzw. Saunders zugeschrieben, die sie später nachgemessen und durch einige schwächere vermehrt hatten.

züglich der Erregung[1]) — noch nicht feststeht. Die Temperatur nimmt vom Saum gegen das Innere stetig zu, so daß also die Hauptserie vom kältesten Teil emittiert wird und die Nebenserien der Reihe nach von heißeren Teilen, so daß die höchste Nebenserie zur höchsten Temperatur gehört.

Obwohl Lenard eingehend gezeigt hat, daß die beobachteten Größenabstufungen der Serien nicht etwa durch die Intensitätsverhältnisse der betreffenden Emissionen vorgetäuscht sein konnten, sind namentlich von Kayser [97] auf Grund unvollkommener Versuche[2]) Einwände dagegen erhoben worden, denen sich auch Stark [99][3]) angeschlossen hat. Auch Oldenberg [111], der die Bogenflammen mit Hilfe einer spektroheliographischen Methode untersucht hat, fand infolge ungünstiger Elektrodenabstände und daher nicht gut entwickelter Flammen teilweise abweichende Erscheinungen[4]).

Eine vollkommene Bestätigung der Lenardschen Beobachtungen brachten dagegen die photographischen Aufnahmen von Puccianti [98] und die auf eine größere Zahl von Elementen ausgedehnten Versuche von Kramsztyk [121].

Daß ebenso wie der Bogen auch der elektrische Funke zwischen Metallelektroden bei genügender Stromstärke aus einer Reihe einander umhüllender Mäntel mit getrennten Emissionen besteht, ist von Lenard u. Ramsauer[5]) am Aluminiumfunken und später von Kramsztyk für eine Reihe anderer Metallfunken nachgewiesen worden. Dabei zeigte sich, daß in beiden Lichtquellen gleiche Verhältnisse in bezug auf ihre Schichtenstruktur herrschen, daß also dieselben Linien von den räumlich sich entsprechenden Schichten der beiden Lichtquellen emittiert werden.

Die im Jahre 1905 von Lenard durchgeführte Untersuchung der räumlichen Verteilung der Emission der Alkalimetalldämpfe in der Bunsenflamme hatte folgendes Ergebnis:

Die Hauptserienlinien gehen sowohl vom Saum S als vom Inneren der Flamme aus, am stärksten erscheinen sie im äußeren Flammenmantel M_1 (vgl. Fig. 12).

---

1) Vgl. D e.

2) Li Fo Ki, Diss. Bonn.

3) Auch Phys. Zeitschr. 6, 895, 1905.

4) Vgl. auch die Bemerkungen von Lenard [67] Fußnote 94 und von Kramsztyk [121].

5) P. Lenard u. C Ramsauer, Heidelb. Akad. d. Wiss. 28. Abh. 1910, S. 17.

Die Nebenserienlinien und der kontinuierliche Grund sind an dieselben Flammenstellen gebunden, und zwar fehlen beide im Flammensaum vollständig, ebenso fehlen sie im allgemeinen im inneren Flammenmantel M_2, während sie überwiegend und mit steigendem Atomgewicht des Alkalis in steigendem Maße im äußeren Flammenmantel erscheinen. — Höfe der Hauptserienlinien erscheinen vornehmlich im äußeren und in geringerem Maße im inneren Flammenmantel.

Eine so nahe vollständige Trennung der verschiedenen Teile der Metallemission wie im Bogen oder Funken ist in der Bunsenflamme also nicht zu finden; aber es zeigen sich doch auch hier für die Emissionen mehr oder weniger bevorzugte Räume; namentlich ist im Saume die Hauptserie für sich allein vorhanden ohne Nebenserien und ohne kontinuierlichen Grund. Diese beiden letzteren Emissionen hängen offenbar zusammen, und zwar scheint die durch besondere Versuche von Lenard [42] und später von Leder [93] gestützte Auffassung berechtigt, daß der kontinuierliche Grund nichts weiter sei als das Resultat starker Verbreiterung und Hofbildung der Nebenserienlinien.

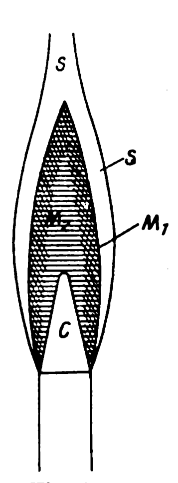


Fig. 12.

Maßgebend für diese Verteilung ist hier offenbar ebenso wie beim Bogen die schichtenweise Verschiedenheit der Temperatur. Im Saume der Flamme, dem kältesten der überhaupt leuchtenden Teile, tritt nur die Hauptserie auf. Dem entspricht es auch, daß die relativ kältere Alkoholflamme ebenfalls nur die Hauptserie, die besonders heiße Knallgasflamme besonders vergrößerte Intensität der Nebenserien und des kontinuierlichen Grundes zeigt.

Neben der Verschiedenheit der Temperatur besteht in der Flamme eine solche der chemischen Beschaffenheit ihrer einzelnen Schichten, so daß es nicht ohne weiteres als ausgeschlossen betrachtet werden kann, daß ein chemischer Einfluß auf die Emission besteht. Während wir aber einen solchen nur hinsichtlich der Erregung des Leuchtens für möglich bezeichnen, sieht Fredenhagen in dem bevorzugten Auftreten der Hauptserie im Oxydationsraum der Flamme eine Stütze seiner Vorstellung, daß die Hauptserie als Oxydspektrum zu betrachten sei.

Eine ähnliche, infolge unvollkommener Versuchsweise aber bezüglich der inneren Flammenteile nicht völlig übereinstimmende räumliche Verteilung der Emissionen in der Flamme ist von de Watteville [81] beobachtet worden.

Diese Beobachtungen der Emission lassen nun einen engen Zusammenhang erkennen mit den früher (A III a) studierten elektrischen Wanderungserscheinungen in der Flamme, die ganz analog auch im elektrischen Bogen beobachtet werden können [89]. Während nämlich die elektrische Wanderung der leuchtenden Dämpfe im elektrischen Felde gerade in denjenigen Teilen der Flamme auftritt, in denen die Nebenserien und der kontinuierliche Grund bevorzugt zur Emission kommen, fehlt die Wanderung in dem Teil der Flamme (Saum) vollständig, der ausschließlich die Hauptserie emittiert. Auch im elektrischen Bogen werden die Metalldämpfe nur dann von den elektrischen Kräften beeinflußt, wenn sie die Nebenserien emittieren, und zwar werden sie dann stets nach der negativen Seite geführt, entsprechend positiver Ladung.

Lenard schließt daraus, daß die geforderten Verschiedenheiten der Atomzustände solche elektrischer Art sein müssen, und daß insbesondere die Emissionszentren der Hauptserie elektrisch neutrale Atome, diejenige der Nebenserien positiv geladene Atome seien.[1])

Daß die Emissionszentren der Hauptserie elektrisch neutrale und jedenfalls auch freie Atome sein müssen, wird auch durch die quantitativen Ergebnisse der in den vorhergehenden Abschnitten betrachteten Untersuchungen gestützt. Es fand sich, daß die positiv geladenen Atome derjenigen Metalle in der Flamme, die nahe ausschließlich die Hauptserie liefern (wie *Na* und *Li*), nur in relativ geringer Zahl vorhanden sind und dann zum größten Teil noch starken Anlagerungen unterliegen (vgl. die Zusammenstellung unter C e). Daß sie in diesem Zustande die Hauptserie liefern sollten, ist nicht nur sehr unwahrscheinlich, sondern auch mit den Diffusionsversuchen im Widerspruch. Die Schwierigkeit verschwindet unmittelbar, wenn man die freien neutralen Atome als Träger der Hauptserie ansieht. Damit stimmt auch das gänzliche Fehlen elektrischer Wanderung in der nur die Hauptserie emittierenden Alkoholflamme überein, in der eine Wanderung im Falle Vorhandenseins positiver Träger wegen des Fehlens beschwerender Kerne (A III c) besonders deutlich beobachtbar sein müßte. Eine weitere auch außerhalb der Flammen gewonnene

1) Bei dieser Aussage ist zu beachten, daß sie sich auf die Alkalimetalle bezieht, für welche die Kenntnis der Serien zur Zeit dieser Untersuchung am weitesten fortgeschritten war. Lenard schlägt nun vor, diesen Zusammenhang umgekehrt zum Prinzip der Serieneinteilungen zu machen. Es gehörten darnach zu einer Hauptserie die aus dem Saume (von Bogen, Funken oder Flamme), zu den Nebenserien die von den inneren Schichten emittierten Elementlinien. Dieses Einteilungsprinzip ist von Kramsztyk [121] für viele Metalle eingehend durchgeführt worden.

Stütze dieser Auffassung ist darin zu erblicken, daß die Anzahl schwingungsfähiger Zentren (im Verhältnis zur Zahl vorhandener Atome) in relativ kalten, wenig leitenden Alkalimetalldämpfen nahe gleich groß gefunden wird wie in Flammen (vgl. D c), obgleich doch in letzteren wegen der hohen Temperatur die Zahl der gleichzeitig positiv geladenen Atome wesentlich höher sein muß (größeres q).

Daß die Emissionszentren der Nebenserien positiv geladene, freie Metallatome seien, stimmt damit überein, daß die Nebenserien bei Lithium und Natrium, wo der positiv geladene Zustand sehr selten ist, kaum zu erkennen sind, während sie mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls in wachsender Intensität hervortreten entsprechend der zunehmenden Häufigkeit des positiv geladenen Zustands (steigenden Wertes der Emissivität q) mit dem Atomgewicht. Da aber die positiv geladenen Atome fast sämtlich angelagert sind und für die Linienemission wohl nur der sehr kleine freie Teil der Atome in Betracht kommt, so ist es verständlich, daß die Nebenserienlinien in der Flamme selbst bei Cäsium nie zu großer Intensität kommen. Es wäre möglich, daß der kontinuierliche Grund der Spektren, der relativ deutlich in der Flamme auftritt und ebenfalls positiv geladenen Atomen zugehört, den angelagerten Atomen zuzuschreiben ist. — Im elektrischen Bogen muß die Zahl der positiven Atome entsprechend der höheren Temperatur größer sein, da q mit der Temperatur steigt, was mit der größeren Intensität der daselbst auftretenden Nebenserien übereinstimmt. Lenard nimmt daher an, daß die verschiedenen Nebenserien verschieden starken positiven Ladungen des Atoms, die durch das Entweichen von mehr als einem Elektron veranlaßt wären, entsprechen.

Zu einer vom Vorstehenden teilweise abweichenden Auffassung bezüglich der Träger der Emission leuchtender Gase bzw. Dämpfe gelangte Stark [86, 87, 99, 125][1]) von anderer Seite her. Aus den Untersuchungen der Wanderungserscheinungen und Lichtemission im elektrisch erregten Quecksilberdampf und des Dopplereffekts an den Kanal- und Anodenstrahlen zieht er den Schluß, daß das ganze Linienspektrum (Haupt- und Nebenserien) durch das „positive Restatom", das Bandenspektrum durch das „System positives Restatom — negatives Elektronion" (neutrales Atom) emittiert werde[2]).

1) Auch J. Stark, Verh. D. Phys. Ges. **13**, 405, 1911; Ann. d. Phys. **49**, 179, 1916; **50**, 53, 1916; J. Stark, A. Fischer u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **40**, 499, 1913.

2) Anfänge dieser Vorstellung finden sich bereits bei J. Stark, Die Elektrizitat in Gasen, Leipzig 1902, S. 447.

Man bemerkt, daß diese Auffassung mit der vorhergehenden bezüglich der ersten Nebenserie völlig übereinstimmt, daß jedoch Verschiedenheit besteht in bezug auf die Hauptserie sowohl als auf die zweite und die höheren Nebenserien, insofern Stark einen allgemeinen Zusammenhang der Ordnungszahl der Nebenserie mit der verlorenen Elektronenzahl nicht annimmt.

Den Verschiedenheiten gegenüber sei erinnert 1. an die unzweifelhafte Tatsache der schichtenweisen Emission im Bogen, welche unmittelbar beweist, daß die Emissionszentren der verschiedenen Serien ebensovielen verschiedenen und zwar höchstwahrscheinlich elektrisch verschiedenen Zuständen des Atoms zugehören; 2. an das Fehlen der elektrischen Wanderung dort, wo die Hauptserie allein emittiert wird (z. B. Alkoholflamme). Es erscheint schwer, sich diesen Argumenten zugunsten der von Lenard gezogenen Schlüsse ohne besondere Gegenbeweise zu entziehen [1]), zudem ist aber auch hervorzuheben, daß die Übereinstimmungen der von Stark gezogenen Schlüsse mit denen von Lenard weitergehen, als wohl gewöhnlich angenommen wird. Es ist jedenfalls zu bemerken, daß die Entscheidung darüber, welche Serie als Hauptserie, welche als Nebenserie zu bezeichnen sei, auf nicht einheitlich festgesetzter Definition beruht [2]). Bei Wasserstoff sind die Serien, welch nach Stark positive Emissionszentren haben, nach gewöhnlicher Bezeichnung in der Tat Nebenserien, so daß hier kein Widerspruch verhanden ist. Bei Aluminium erscheint im Saume des Bogens und Funkens, also an Stelle der Hauptserie, ein Bandenspektrum, dem nach Stark neutrale Emissionszentren zugehören, so daß auch hier Übereinstimmung vorhanden ist. Bei Quecksilber, Helium und anderen von Stark untersuchten Fällen ist ein Vergleich der beiderseitigen Schlüsse wegen noch nicht genügender Unterscheidung der Serien kaum möglich.

Es mag hier noch bemerkt werden, daß die Zurückführung der Hauptserienemission auf neutrale Atome nicht ohne weiteres einen einfachen Zusammenhang zwischen Helligkeit und Leitfähigkeit der Flamme erwarten läßt, wie er vielfach mit verschiedenem Ergebnis festzustellen versucht worden ist, es sei denn in den Fällen, wo beide der Wurzel aus der Dampfmenge proportional sind.

---

1) Über Zweifel an den Schlüssen aus dem Dopplereffekt an Kanalstrahlen siehe Lenard [67], S. 46, Note 87, ebendaselbst auch die Anodenstrahlen betreffend. Zu letzteren siehe auch Lenard, Kinetische Theorie der positiven Strahlen, Heid. Akad. 1913, 4. Abh.

2) Über die von Lenard benutzte Definition siehe Anm. S. 236.

b) Energiequelle der Emission.

Es handelt sich hier im wesentlichen um die Frage, ob die Lichtemission der in Flammen leuchtenden Metalldämpfe ausschließliche Funktion der Temperatur ist wie bei festen Körpern, oder ob ihre Intensität, unabhängig von der Temperatur oder nur indirekt von ihr beeinflußt, wesentlich durch andere Vorgänge bestimmt wird, als welche insbesondere solche chemischer Art in Betracht kommen könnten. Ein unzweideutiges Kriterium für die Entscheidung dieser Frage ist die quantitative Gültigkeit oder Ungültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes.

Während Kirchhoff selbst, allerdings ohne Beweis, annahm, daß für die leuchtenden Gase die Voraussetzungen seines Gesetzes erfüllt seien, und beispielsweise auch Gouy die Salzflammen als reine Temperaturstrahler ansah, mußte Pringsheim [75], der das Leuchten als direkte Folge chemischer Reduktion, und Fredenhagen [91, 92], der es als Folge der Oxydation betrachtete, die Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes verneinen.

Eine direkte Prüfung des Gesetzes ist zuerst von Paschen [76] für das Bandenspektrum der Kohlensäure und des Wasserdampfs durchgeführt worden mit dem Resultat einer Bestätigung desselben. Zum gleichen Ergebnis führte eine später von H. Schmidt [100] für die Kohlensäurebanden $\lambda = 2{,}73$ und $4{,}4\ \mu$ der Flamme mit voller Strenge durchgeführte Prüfung. Da die Zentren der Bandenemission jedenfalls von denen der Linienemission wesentlich verschieden sind, so bedurfte es darnach immer noch der weiteren Prüfung für den Fall der Linienemission. Die Messung der Absorption der Dämpfe muß sich hierbei, wie Ladenburg u. Reiche [113] eingehend gezeigt haben, auf die „Gesamtabsorption" beziehen, d. i. diejenige Absorption, welche ein aus einem kontinuierlichen Spektrum herausgeschnittener Streifen von der Wellenlängenbreite der betreffenden Dampfemission erfährt. Die „Linienabsorption", die dann auftritt, wenn die Hilfslichtquelle mit der absorbierenden identisch ist, würde nämlich, wie wir im folgenden Abschnitt näher erkennen werden, von ganz anderer physikalischer Bedeutung sein.

Eine solche Prüfung versuchte zuerst Stscheglayew [85] mit dem Ergebnis, daß das Kirchhoffsche Gesetz für den leuchtenden Metalldampf in Flammen ungültig sei. Da er aber die Linienabsorption statt der Gesamtabsorption untersuchte, ist sein Resultat bedeutungslos.

Eine mit Strenge von Gibson [104] [1]) für die grüne Thalliumlinie

1) In diesen Versuchen ist auch mit großer Sorgfalt durch vielfache

und von H. Kohn [114] für eine Reihe verschiedener Linienspektren durchgeführte Untersuchung (vgl. E a) lieferte den vollgültigen Beweis für die quantitative Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes. Darnach ist die Linienemission in metalldampfhaltigen Flammen unzweifelhaft als reine Temperaturstrahlung zu betrachten, die Energiequelle der Emission also in dem Wärmeinhalt, d. h. der kinetischen Energie der Atome zu suchen.

c) Intensität und Zentrenzahl.

Erste Messungen über den Zusammenhang zwischen der Linienhelligkeit und der Anzahl gleichzeitig in der Flamme befindlicher Metallatome sind sehr eingehend von Gouy [71] ausgeführt worden. Da es sich bei ihm nur um relative Messungen handelte, bestimmte er allerdings weder die Helligkeit noch die maßgebende Atomzahl absolut, sondern benutzte als willkürlich gewählte Einheit für beide Größen diejenige Helligkeit bzw. Atomzahl, welche seine Flamme (von bestimmter Schichtdicke und Strömungsgeschwindigkeit) beim Vorhandensein einer Linienabsorption von 10 Prozent ($k = 1,9$) besaß [1]).

Zur Ermittlung des Zusammenhangs bestimmte Gouy nicht direkt die Abhängigkeit der Dampfmenge, sondern die der „Linienabsorption" der metallhaltigen Flamme von der Helligkeit. Wurden zwei genau gleich beschaffene und jeweils mit der gleichen Metallmenge beschickte Flammen hintereinandergestellt, so war die resultierende Helligkeit $J = i + i(1 - A_L)$ zu setzen, woraus $\frac{J}{i} = 2 - A_L = k$, wenn A_L der Koeffizient der sog. Linienabsorption, bezogen auf die maßgebende absorbierende und emittierende Schichtdicke, i die Helligkeit der Einzelflammen ist.

War der Wert von A_L oder von k für verschiedene Intensitäten i bekannt, so konnte daraus in einfacher Weise auch der Zusammenhang von i und der Metallmenge q im betreffenden Flammenvolumen ermittelt werden. Da nämlich nach Gouys Messungen die Strahlungseigenschaften der leuchtenden Schicht nur vom Produkt: Metalldampfdichte $\times$ Schichtdicke abhängen, so mußte Verdoppelung der Metallmenge auf die Gesamthelligkeit ebenso wirken wie eine Verdoppelung der Schichtdicke, deren Einfluß sich im Wert von k darstellen läßt.

Destillation des Metalls der Sauerstoff möglichst ausgeschaltet worden ohne merkbare Beeinträchtigung der Emission.

1) Diese Einheit entspricht nach Gouys Angaben einer gerade eben deutlich sichtbaren Flammenfärbung, ist also relativ klein.

Die von Gouy sehr ausführlich für verschiedene Metalle und verschiedene Salze desselben Metalls durchgeführten Messungen der Größe k als Funktion von i ergeben übereinstimmend mit zunehmender Flammenhelligkeit eine erst relativ schnelle Abnahme von k vom Werte 2 aus bis zu einem Minimum, dann einen allmählichen Übergang über ein flaches Maximum und Annäherung an einen konstanten Grenzwert. Eine von Senftleben [122] kürzlich ausgeführte Wiederholung dieser Messungen für Natrium lieferte bis auf das flache Maximum eine gute Bestätigung dieser Angaben. In Fig. 13 ist dieser Gang für einige Metalle dargestellt. Während der im Bereich relativ geringer Intensitäten erfolgende Abfall von k individuell ist, findet sich für alle Alkalien sehr nahe derselbe konstante Grenzwert, der, wie schon Gouy zutreffend erkannt hat, etwa mit dem Wert $\sqrt{2}$ zusammenfällt. Die „Linienabsorption" nähert sich also (bei den Alkalien) mit zunehmender Dampfdichte einem universellen Grenzwert von etwa 59 Proz.

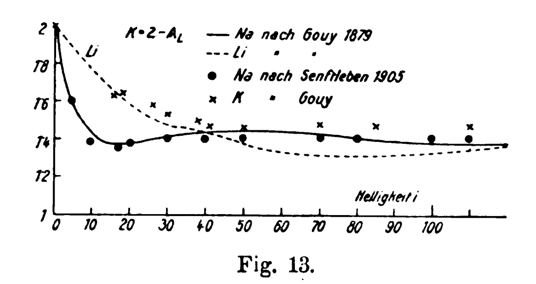


Fig. 13.

Die Anwendung dieses Ergebnisses auf den Zusammenhang zwischen Helligkeit und Dampfmenge führt unmittelbar zu dem von Gouy erkannten „Quadratwurzelgesetz der Emission", daß bei nicht zu geringen Dampfmengen die Helligkeit der Quadratwurzel aus der Dampfmenge proportional ist.

Da bei sehr kleinen Dampfmengen k nicht konstant ist, besteht in diesem Gebiet ein anderer Zusammenhang, und zwar ist hier die Helligkeit nahe direkt proportional der Dampfmenge selbst.

Während sich diese Angaben auf die Gesamtemission der betreffenden Metalle, d. h. bei Natrium auf die Emission beider D-Linien zusammen und bei Lithium auf die rote Hauptserienlinie, beziehen, hat Gouy auch besondere Untersuchungen für die Intensität der getrennten Linien eines Paares ausgeführt und für diese die gleiche Gesetzmäßigkeit gefunden.

Wichtig war hierbei besonders die Feststellung des Helligkeits-

verhältnisses der einzelnen Linien eines Paares. Daß die beiden Linien des Natriums ungleiche Intensität besitzen, war schon längere Zeit zuvor bekannt[1]). Die Messungen Gouys zeigten nun, daß das Helligkeitsverhältnis bei kleinen Intensitäten von der absoluten Helligkeit abhängt, indem es von dem Ausgangswert 1,90 relativ rasch mit zunehmender Helligkeit auf etwa 1,4 herabgeht, welcher Wert mit weiter steigender Intensität nahe beibehalten wird. Da die Intensität anfänglich der Dampfmenge direkt, später der Quadratwurzel aus der Dampfmenge proportional ist, so folgt aus dieser Feststellung, daß der D_2-Linie in allen Fällen eine 1,9fach größere Dampfmenge zuzuschreiben ist als der D_1-Linie, d. h. aber, daß die gleichzeitig für die Emission beider Linien in Betracht kommenden Zentrenzahlen offenbar im Verhältnis 1,9 : 1 stehen, woraus hervorgeht, daß ein Metallatom in einem bestimmten Zustand nicht gleichzeitig die beiden Linien eines Paares emittieren kann.

Für die beiden violetten Linien des Rubidiums fand sich das Verhältnis 2,9.

Gouy hat schließlich das Helligkeitsverhältnis der beiden Natriumlinien zusammen und des schwarzen Körpers gleicher Temperatur Drummondsche Lampe) mit Hilfe der Umkehrmethode gemessen und für eine Flamme, deren Linienabsorption 10 Proz. betrug, den Wert 0,042 erhalten. Nach späteren Angaben betrug hierbei die Zahl der in der Flamme befindlichen Natriumatome pro Volumeneinheit $3{,}5 \times 10^{11}$ (siehe die weiter unten folgende Auswertung dieser Daten).

Nach Gouys Prüfung sind die gefundenen Gesetzmäßigkeiten, insbesondere auch die Helligkeiten bei gleicher Metallmenge, bei Natrium und Lithium unabhängig von der Art des angewandten Salzes. Bei den Erdalkalien zeigte sich dagegen ein erheblicher Einfluß des Säurerestes, was anzeigt, daß die Annahme einer Proportionalität der emittierenden Metallmenge mit der Konzentration des Metalls im eingeführten Salz in gewissen Fällen unzulässig ist. Dies geht auch aus späteren Beobachtungen von Beckmann u. Waentig [103] und Beckmann u. Lindner [112] hervor, welche den Salzeinfluß auf die Helligkeit mit Verwendung einer veränderten Zerstäubungsweise der Salze untersucht haben. Während diese auch für Natrium bei den Sauerstoffsalzen etwas größere Intensitäten fanden, beobachtete Iwanow [109] für eine Flamme mit wenig vollständiger Verbrennung etwas größere Intensität bei den Haloidsalzen des Natriums. Die Verhältnisse hängen jedenfalls von den thermischen Bedingungen in der Flamme und den durch sie beeinflußten Dissoziationsverhältnissen des Salzes ab.

---

1) Siehe H. Kayser Handbuch der Spektroskopie II, 365, 1902.

Das Helligkeitsverhältnis der beiden Natriumlinien ist nach Gouy von Dietrich[1]) photometrisch bestimmt und ohne nähere Angabe der Absolutintensitäten zu 1,6 gefunden worden.

Mit Hilfe einer exakten photographisch-photometrischen Methode hat neuerdings Brotherus [107] für dasselbe Verhältnis Werte erhalten, die von 1,53 auf 1,25 herabgingen, wenn die der Flamme pro Sekunde zugeführte Natriummenge von 0,010 auf 0,068 mg anstieg.

Die Gesamtheit der vorstehenden Ergebnisse beschränkt sich auf relative Angaben und sagt über die wichtige Frage nach der Zahl der emissionsfähigen Zentren und ihrer Beziehung zur Gesamtzahl vorhandener Metallatome nichts aus. Dieses Problem ist erst in den letzten Jahren mit Benutzung hierauf bezüglicher Ergebnisse der Elektronentheorie der Dispersion und Absorption und der optischen Erscheinungen im Magnetfeld mit bereits gutem Erfolg in Angriff genommen worden.

Ladenburg u. Reiche [113] untersuchten die selektive Absorption der Metalldämpfe näher auf Grund der Drudeschen Dispersionstheorie und unter Zugrundelegung des als zutreffend erwiesenen Kirchhoffschen Gesetzes und konnten sowohl die Gouyschen Beobachtungen bezüglich der Linienabsorption A_L als auch das Quadratwurzelgesetz der Emission theoretisch begründen, wenn es statt auf die Dampfmenge auf die Zahl der emittierenden bzw. absorbierenden Zentren bezogen wird. Sie fanden für die Helligkeit einer Spektrallinie im Gebiete nicht zu kleiner Dampfmengen nämlich den Ausdruck

$$J = \varepsilon \sqrt{\frac{\pi \varrho \nu' l}{n_0 c}},$$

wo ε die Helligkeit des schwarzen Körpers derselben Wellenlänge und Temperatur, l die emittierende Schichtdicke, ν' die Dämpfungskonstante, n_0 der Brechungsindex des Dampfes für die Wellenlänge der Eigenfrequenz beim Fehlen dieser Eigenfrequenz ist und die Größe $\varrho = 4\pi N \frac{e^2}{m}$ ist, die also abgesehen von den Konstanten e und m des Elektrons bestimmt ist durch die Anzahl N der in der Volumeneinheit vorhandenen emittierenden Zentren.

Die Ermittlung der Zentrenzahl ist also an die Bestimmung der Größe ϱ gebunden, für die die Theorie eine Reihe verschiedener Anhaltspunkte gibt.

Senftleben [122] hat eingehende zusammenhängende Messungen

---

1) W. Dietrich, Über das Verhältnis der Intensitäten der beiden Natriumlinien. Wied. Ann. 12, 519—526, 1881.

der Flammenhelligkeit und der Größe ϱ durch Bestimmung der magnetischen Drehung der Polarisationsebene für die einzelnen D-Linien ausgeführt und damit das obige Quadratwurzelgesetz für größere Intensitäten mit Strenge bestätigt gefunden, wie aus Tabelle 17 hervorgeht, die einen Teil der entsprechenden Meßergebnisse enthält.

Tabelle 17.

Helligkeit [1]) i	$\varrho_{D_1} \cdot 10^{-21}$	$\varrho_{D_2} \cdot 10^{-21}$	$\varrho_{D_2} : \varrho_{D_1}$	$\sqrt{\varrho} : i$
1	0,023	0,048	2,09	
2	0,048	0,102	2,12	
5	0,144	0,302	2,09	0,076
10	0,368	0,773	2,10	0,060
20	1,127	2,368	2,12	0,053
30,6	2,46	5,17	2,10	0,051
84,9	23,2	42,68	1,84	0,056
175,2	99,7	195,2	1,96	0,056
248,4	187,0	415,3	2,22	0,055
319,0	332,5	680,5	2,05	0,057

Wie sich zeigte, hängen die Werte von ϱ in erheblichem Maße von der Temperatur ab, indem eine Änderung der letzteren um nur 1,5 Proz. bereits eine Änderung der Zentrenzahl von 25 Proz. hervorrief. Die Angaben der Tabelle beziehen sich, wie es scheint, auf etwa 1780° C, gemessen nach der Umkehrmethode.

Für das Verhältnis der Zentrenzahlen beider D-Linien ergibt sicht im Mittel der Wert 2,06, der von der Flammentemperatur nicht merklich beeinflußt zu sein scheint.

Mit der gleichen Methode fand Hallo [2]) $\varrho_2 : \varrho_1 = 1,5$ und Geiger [94] 2,96. Aus Dispersionsmessungen im nichtleuchtenden Natriumdampf in der Umgebung der D-Linien erhielt Loria [101] den Wert 1,3 und Roschdestwensky [108] auf gleichem Wege Werte, die mit wachsender Dampfdichte (im Verhältnis 1 : 50) von 1,948 auf 2,088, also geringfügig, zunahmen. Aus Absorptionsmessungen im nichtleuchtenden Natriumdampf bei etwa 170° C erhielten Füchtbauer u. Schell [116] für das Verhältnis den Wert 2,03. Hansen [119] fand aus seinen Messungen im Magnetfeld Werte von $\varrho_2 : \varrho_1$, die starke Abhängigkeit sowohl von der Dampfdichte wie von der benutzten Methode zeigen,

1) Die Einheit der Helligkeit ist dieselbe wie bei Gouy.

2) J. J. Hallo, Arch. Néerl. **10**, 148, 1905.

welch letzteres offenbar, wie auch Hansen vermutet, auf Mängel der Theorie hinweist. So fand sich aus der Untersuchung der longitudinalen Drehung der D-Linien ein Gang des Verhältnisses von 2,36 auf 2,93 bei Zunahme der der Flamme zugeführten Natriummenge von 0,0033 auf 0,045 mg pro Sekunde, während die Untersuchung der transversalen linearen Doppelbrechung den von der Dampfdichte kaum merklich abhängigen viel kleineren Wert 1,74 im Mittel lieferte.

Nehmen wir die Bestimmungen aus den Helligkeiten hinzu, so dürfte nach allen Untersuchungen der Wert 2 für das gesuchte Verhältnis der Zentrenzahlen der beiden Natriumlinien überwiegende Berechtigung besitzen.

Für das Verhältnis der Zentrenzahlen der beiden violetten Rubidiumlinien liegen die Werte 2,9 von Gouy und 3,0 von Bevan[1]) vor.

Für die beiden Linien des blauen Cäsiumpaares schließlich fanden Füchtbauer u. Hofmann [117] das Verhältnis 3,05. Für das folgende Paar der Cäsiumserie ($\lambda = 3877$ und $\lambda = 3889$ Å.-E.) scheinen die Versuche den ungefähren Wert 4 anzudeuten.

Das Linienverhältnis scheint darnach in allen Fällen durch nahe ganze Zahlen gegeben zu sein, die, wie Füchtbauer u. Hofmann vermuten, für die Alkalihauptserienlinien gleicher Ordnungszahl offenbar gleich sind und einen Gang zeigen mit der Ordnungszahl.

Lenard [67] schließt aus dieser Erkenntnis, daß der elektrisch neutrale Zustand der Metallatome, der für die ganze Hauptserienemission verantwortlich ist, jedenfalls nicht nur für die beiden Komponenten eines Paares, sondern auch für die verschiedenen Linienpaare derselben Serie verschiedener Art sein müsse, und zwar unter denselben äußeren Umständen (der Temperatur oder chemischen Beschaffenheit der umgebenden Atome), da immer die ganze Serie ungeteilt aus einem und demselben Teil der Bogenflamme emittiert wird. Die Verschiedenheit dieser Zustände ist demnach wohl durch die inneren Verhältnisse des Atoms gegeben; es wäre anderenfalls bei der kontinuierlichen Veränderlichkeit der äußeren Umstände die einfache Ganzzahligkeit der Häufigkeitsverhältnisse dieser Zustände auch kaum verständlich.

Über den Zusammenhang der Zentrenzahl N mit der Anzahl im gleichen Volumen befindlicher Metallatome N_0 hat Loria [101] für den von ihm untersuchten nichtleuchtenden Natriumdampf die Verhältnisse $N_0 : N_1 \geqq 200$ und $N_0 : N_2 \geqq 130$ an-

1) P. V. Bevan, Proc. Roy. Soc. A 84, 209, 1910; 85, 66, 1911.

gegeben, deren Genauigkeit wohl nur die Größenordnung richtig annehmen läßt. Bevan [l. c.] hat aus den Woodschen Dispersionsmessungen für beide D-Linien zusammen das Verhältnis $N_0 : N = 12$ berechnet. Aus ihren ebenfalls am nichtleuchtenden Natriumdampf durchgeführten Messungen berechneten Füchtbauer u. Schell [116] für die beiden D-Linien zusammen das Verhältnis $N_0 : N = 7,3$, dessen Genauigkeit allerdings durch die noch ungenügende Kenntnis des zur Ermittlung der Atomzahl erforderlichen Dampfdrucks in nicht bekanntem Maße beeinträchtigt sein kann.

Für die Emission des in der Flamme leuchtenden Natriumdampfes hat Ladenburg [118] aus den von Gouy ausgeführten, oben erwähnten absoluten Messungen der Intensität mit Hilfe der Planckschen Strahlungstheorie das Verhältnis $N_0 : N = 2,43$ und aus der Linienabsorption A_L unter Voraussetzung Rayleighscher Intensitätsverteilung in der Spektrallinie $N_0 : N = 17,5$ berechnet. Darnach wären also etwa 40 bzw. 6 Proz. der vorhandenen Atome gleichzeitig an der D-Linien-Emission beteiligt. Hansen [119] hat aus seinen Messungen des in der Flamme leuchtenden Natriums die Werte $N_0 : N_1 =$ ca. 13 und $N_0 : N_2 =$ ca. 43 berechnet, die allerdings bei Berücksichtigung einer größeren Zahl von Einzelmessungen der Elektronenzahlen noch merklich variieren könnten, da die zu der gleichen der Flamme zugeführten Natriummenge gehörigen ϱ-Werte nach Hansens Beobachtungen relativ großen Schwankungen unterworfen und überdies den Metallmengen wenig proportional sind.

Für die Emission leuchtenden Lithiums berechnete Hansen aus seinen Versuchen $N_0 : N =$ ca. 12.

Für das Linienpaar $\lambda_1 = 459,3$ und $\lambda_2 = 455,5\,\mu\mu$ des Cäsiums fanden Füchtbauer u. Hofmann [117] die Werte $N_0 : N_1 = 210$ und $N_0 : N_2 = 70$. Der Wert für die stärkere Linie $\lambda = 387,7\,\mu\mu$ des ultravioletten Paares des Cäsiums ist etwa 6mal so groß als für die blaue Linie $455,5\,\mu\mu$, entsprechend 6mal geringerer Elektronenzahl.

Die relative Unsicherheit der auf diesem Wege erhaltenen Relativzahl schwingungsfähiger Zentren läßt noch keinen einwandfreien Vergleich mit der durch die elektrischen Untersuchungen erhaltenen Zahl der freien neutralen Atome zu. Zweifellos geht aber insbesondere aus der großen Zahl der in nichtleuchtenden Dämpfen vorhandenen resonanzfähigen Atome und der relativ nicht erheblichen Leitfähigkeit dieser Dämpfe mit Bestimmtheit hervor, daß diese Atome nicht alle positiv geladen sein könnten.

Hervorzuheben ist noch, daß nach Beobachtungen von Andrade [58]

die Helligkeit metalldampfhaltiger Flammen sich kaum vom Gasdruck abhängig zeigte, und daß in Übereinstimmung hiermit für die Absorption Füchtbauer u. Hofmann [117] die Unabhängigkeit der Zahl der schwingungsfähigen Zentren vom Gasdruck in einem Intervall von 2—30 Atmosphären gefunden haben.

d) Größe der emittierten Energie.

Im Vorstehenden ist zwar die Zahl der schwingungsfähigen Zentren in absolutem Maße festgelegt worden, die Intensität der Emission aber, welche durch die Gesamtzahl tatsächlich eintretender Einzelemissionen der Zentren bestimmt ist, noch in willkürlicher Einheit gemessen worden. Absolute Messungen der Intensität und zugleich der vorhandenen Atomzahl sind erst in neuester Zeit befriedigend durchgeführt worden.

Eine erste Lösung des Problems versuchte Zahn [115] [1]) durch Vergleich der Strahlung einer dünnen leuchtenden Natriumschicht der Flamme mit der Strahlung des schwarzen Körpers bekannter (besser wäre gewesen „gleicher") Temperatur. Er fand, daß jedes Atom *Na* pro Sekunde in seiner Flamme $7{,}01 \times 10^{-9}$ erg oder 1 g *Na* pro Sekunde $1{,}87 \times 10^{14}$ erg $= 4{,}47 \times 10^{6}$ gr cal emittiert.

Entsprechende Messungen ergaben für die Emission von 1 Lithium-Atom pro Sekunde $6{,}66 \times 10^{-10}$ erg oder von 1 g Lithium $5{,}28 \cdot 10^{13}$ erg $= 1{,}25 \times 10^{6}$ gr cal pro Sekunde, das ist also eine etwa 10fach geringere Energie.

Diese Werte sind naturgemäß von der benutzten Flamme abhängig, und auch das Werteverhältnis von *Na* und *Li* wird, wie Zahn beobachten konnte, von der Zusammensetzung der Mischgase und wohl auch der Temperatur direkt wesentlich beeinflußt.

Man wird von weiterer systematischer Durchführung derartiger Messungen zusammen mit der gleichzeitigen Feststellung der übrigen maßgebenden Faktoren wichtige Ergebnisse für das Verständnis der Lichtemission erwarten dürfen.

Drückt man die erhaltenen Werte in Lichtquanten aus, so resultieren für 1 *Na*-Atom etwa 2000 *D*-Lichtquanten pro Sekunde in der betreffenden Flamme oder bei Berücksichtigung des im vorhergehenden Abschnitt betrachteten Verhältnisses $N_0 : N$ eine entsprechend vergrößerte Quantenzahl für jedes Emissionszentrum. Die Gesamtdauer

---

1) Nachdem von E. Wiedemann [74] schon frühzeitig ein erster Versuch in dieser Richtung mit allerdings noch wenig einwandsfreiem Ergebnis unternommen worden war.

für die Emission dieser Lichtquantenzahl ist nur ein sehr geringer Bruchteil einer Sekunde (vgl. Lenard [67] S. 53), so daß jedes Atom hiernach unter den hier vorliegenden Verhältnissen nur immer in sehr kleinen Zeitdauern seines freien neutralen Zustandes in Emission begriffen ist.

e) Erregung der Emission.

Im Falle der Phosphoreszenz und Fluoreszenz hat Lenard [1]) den Mechanismus der Erregung sehr weitgehend durch die Vorstellung zu beschreiben vermocht, daß die Rückkehr der bei der Belichtung aus dem Metallatom entwichenen Elektronen den Anstoß bringe, indem diese „lichtelektrischen" Elektronen zwar nicht selbst die Emission besorgen, sondern ihre Energie bei der Rückkehr einem anderen besonderen Elektron des Atoms, dem „Emissionselektron", mitteilen.

Im Falle der Metallflammen reicht aber diese Vorstellung zur quantitativen Beschreibung der beobachtbaren Emissionserscheinungen nicht aus. Hier müssen noch andere Erregungsarten angenommen werden. Als solche können, wie Lenard zeigt, die Zusammenstöße der Metallatome mit den Flammenmolekülen in Betracht kommen, wobei aber anzunehmen wäre, daß nur ein sehr geringer Bruchteil aller Zusammenstöße zu Lichtemission führte. Nach Lenards Annahme würde auch im Falle der Zusammenstöße die Rückkehr eines Elektrons die Emission bewirken, wobei jedoch dieses Elektron nur während der kurzen Stoßzeit dem Metallatom von seiten des geeignet herankommenden zweiten Atoms entzogen wäre [59]. Ein genügend vollständiger Einblick in den Mechanismus der Erregung, der auch den im Abschnitt c betrachteten quantitativen Beziehungen gerecht würde, ist indes erst von weiteren Untersuchungen zu erwarten [2]).

f) Kleinste sichtbare Metallmenge in der Bunsenflamme.

Der Vollständigkeit halber sei noch die gegenwärtige Kenntnis der durch die Versuche von Kirchhoff und Bunsen [69], Lamy [3]), Aselmann [4]), Ebert [55] erhaltenen Sichtbarkeitsgrenze einer Reihe von Metallen in der Bunsenflamme, teilweise von Wilckens berechnet, hier angeführt.

---

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **31**, 672, 1910 und frühere Arbeiten.

2) Vgl. hierzu P. Lenard [67] S. 51; Füchtbauer u. Hofmann [117] S. 118; J. Stark, Ann. d. Phys. **49** u. **50**, 1916.

3) Lamy, Ztschr. f. analyt. Chem. **1**, 481.

4) E. Aselmann, Ann. d. Phys. **19**, 981, 1906.

Tabelle 18.

Metall	Atomzahl / cm³	Metall	Atomzahl / cm³
Li *)	3×10^{11}	*Cs* *)	4×10^{12}
Na **)	2×10^{9}	*Sr* ***)	2×10^{12}
K *)	1×10^{13}	*Tl* ***)	1×10^{12}
Rb *)	2×10^{13}		

*) Nach Bunsens Daten; diese scheinen immer schon deutlicher Sichtbarkeit zu entsprechen; **) nach Aselmann; ***) nach Ebert; ***) nach Lamy.

Es kann sich in allen Fällen in der Hauptsache nur um die Größenordnung handeln, da die Werte sowohl vom Zustand des Auges des Beobachters als von der Flammengeschwindigkeit, die bei den obigen Feststellungen nicht genügend bekannt war, abhängen.

Schuler [80] gibt an, daß die Empfindlichkeit der Flammenfärbung bei den Alkalien mit wachsendem Atomgewicht abnehme, was aus vernünftigen Gründen nicht einzusehen wäre. Auf Einflüsse des Salzes haben wir unter D c hingewiesen.

E. Flammenkonstanten.

Wir verstehen hierunter diejenigen physikalischen Bestimmungsstücke der reinen Flamme, welche für den quantitativen und teilweise auch qualitativen Verlauf der in den vorhergehenden Abschnitten betrachteten Vorgänge von Bedeutung sind. Dies ist in allen Fällen die Temperatur, in besonderen Fällen die Flammengeschwindigkeit, die Konstante der inneren Reibung, welche zur Ermittlung der mittleren Größe der Flammenmoleküle dient, und die Dichte.

a) Flammentemperatur.

Es ist hierunter die durch den mittleren Bewegungszustand der gesamten Molekülzahl des betrachteten Flammenbereiches bestimmte Temperatur zu verstehen.

Die älteren Angaben von Flammentemperaturen beruhen fast ausnahmslos auf der wenig kritischen Verwendung des Thermoelements, dessen Lötstellentemperatur einfach mit derjenigen der Flamme identifiziert wird ohne Berücksichtigung der beträchtlichen Wärmeverluste durch Ableitung und Ausstrahlung. So erklären sich die großen Diskrepanzen in den älteren Angaben der Temperatur der Bunsen-

flamme, die Rossetti[1]) mit 0,3 mm dicken Drähten eines *Pt-Fe*-Elements zu 1360^0), Rogers[2]) mit *Pt-Pt·Ir*-Element unbekannter Dicke zu 1230^0, Mc Crae[3]) mit 0,2 mm dickem *Pt-Pt·Rh*-Element zu 1725^0 C fanden. Auch die Genauigkeit der viel später von Moreau und Lusby in ihren von uns im ersten Abschnitt (A) besprochenen Arbeiten angegebenen, mit Thermoelementen gemessenen Temperaturen kann kaum höher eingeschätzt werden, da die Berücksichtigung der in Betracht kommenden Fehlerquellen nicht erwähnt ist.

Eine Berücksichtigung des Einflusses der Drahtdicke auf die Angaben des Thermoelements findet sich zuerst bei Lewes[4]), der ein Anwachsen der angezeigten Temperatur von 1617 auf 1865^0 C beobachtete, wenn die Dicke von etwa 0,5 auf 0,1 mm reduziert wurde, ohne daß aber hieraus ein Schluß auf die wahre Flammentemperatur gezogen worden wäre. Von Smithells[5]) ist um die gleiche Zeit der Einfluß der Art der Drahteinführung in die Flamme erkannt worden, während aber die Drahtdicke wieder unberücksichtigt blieb.

Eine systematische Untersuchung der Temperaturmessung mit Thermoelement hat zum erstenmal Waggener [78] im Jahre 1896 durchgeführt. Er benutzte Elemente aus *Pt-Pt·Rh*, deren Dicke von 0,05 bis 0,5 mm variiert wurde und die in kreisförmig spiraliger Anordnung derart in die Flamme eingeführt wurden, daß ein Wärmeverlust durch Ableitung nicht in Betracht kam, während der Wärmeverlust durch Strahlung durch Extrapolation der mit den verschiedenen Drahtdicken erhaltenen Angaben auf die Dicke Null zu eliminieren war. Als Maximaltemperatur der Bunsenflamme konnte auf diese Weise 1785^0 C ermittelt werden, was etwa der Schmelztemperatur des Platins entspricht in Übereinstimmung mit der direkten Beobachtung, daß sehr dünne Platindrähte im heißesten Teil der Flamme zum Schmelzen gebracht werden können. (Vgl. auch Bunsen [72.]) Die Messung der Temperaturverteilung in der Flamme ergab mit zunehmender Entfernung von der Konusspitze in der Flammenachse ein Anwachsen bis zu einem Maximum an der Spitze des äußeren Flammenmantels oder Bunsenschen Schmelzraums (siehe Fig. 12), dann langsame Abnahme mit größerer Höhe. Quer zur Flamme zeigte sich entsprechend

---

1) F. Rossetti, Atti Inst. Ven. (5) **3**, 809; **4**, 279, 1877.
2) F. J. Rogers, Am. Journ. of science **48**, 301, 1892.
3) J. Mc Crae, Wied. Ann. **55**, 95, 1895.
4) V. B. Lewes, Proc. Roy. Soc. **57**, 450, 1895.
5) A. Smithells, Journ. Chem. Soc. **67**, 1049, 1895.

eine Temperatursteigerung mit der Annäherung an den äußeren Flammenmantel und darauf eine Abnahme der Temperatur im Saum.

Berkenbusch [79] zeigte, wie auch mit Benutzung eines einzigen, relativ dicken Thermoelements die wahre Temperatur der Bunsenflamme bestimmt werden kann. Der Wärmeverlust durch Drahtableitung wurde wie oben durch kreisförmige Anordnung der der Lötstelle benachbarten Drahtstücke symmetrisch im Flammeninnern beseitigt. Zur Elimination der durch Ausstrahlung hervorgerufenen Kühlung der Lötstelle wurde das Thermoelement gleichzeitig mit Hilfe eines durchgeleiteten stärkeren Stromes elektrisch geheizt und dadurch der Wärmeverlust durch Strahlung kompensiert. Um das Eintreten der Kompensation zu erkennen, verfuhr Verf. folgendermaßen: Es wurde zunächst das Thermoelement im Vakuum bei Vermeidung eines Verlustes durch Ableitung mit variierter Stromstärke elektrisch geheizt und der beobachtete Zusammenhang zwischen elektromotorischer Kraft des Thermostroms und der Heizstromstärke graphisch dargestellt. Dann wurde der entsprechende Zusammenhang verzeichnet für den Fall, daß das Thermoelement sich in der Flamme befand. Da in beiden Fällen der gleiche Wärmeverlust durch Strahlung auftreten mußte, falls die Lötstelle in diesen Fällen gleiche Temperatur besaß, so mußte diejenige elektromotorische Kraft, welche dem Schnittpunkt beider Kurven entspricht, die wahre Flammentemperatur anzeigen. Es fand sich auf diese Weise eine ähnliche Temperaturverteilung in der Bunsenflamme, wie sie schon Waggener festgestellt hatte, mit einem Maximalwert von 1830° C.

Man erkennt, daß eine einwandsfreie Temperaturmessung auf diesem Wege nicht sehr einfacher Art ist. Dasselbe trifft auf die auf chemischem Gebiet liegende (angenäherte) Bestimmungsmöglichkeit — aus der Analyse der abgesaugten Gase und dem Gang der Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur[1]) oder aus den Verbrennungstemperaturen des Gasgemischs und den maßgebenden spez. Wärmen[2]) — zu, auf die hier nur hingewiesen sei.

Wesentlich einfacher gestaltet sich die Messung hoher Temperaturen auf optischem Wege. Sie ist aber nur anwendbar auf solche Körper, deren Strahlung als reine Temperaturstrahlung aufzufassen ist. Während dies für die infolge eines Gehalts an unverbranntem Kohlen-

1) Vgl. z. B. F. Haber, Ztschr. f. anorg. Chemie **38**, 1, 1904; Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 571, 1908.

2) Siehe G. Kirchhoff u. R. Bunsen [69] S. 165, 1860; H. Le Chatelier u. E. Mallard, C. R. **103**, 1014, 1887. Berkenbusch hat auf diese Weise die Temperatur 1820° C berechnet.

stoff leuchtenden Flammen kaum zweifelhaft war, schien bei nichtleuchtenden oder metalldampfhaltigen selektiv strahlenden Flammen die Möglichkeit wenigstens teilweiser „Chemilumineszenz" nicht von vornherein ausgeschlossen, so daß die Anwendung der einfachen optischen Methoden der Temperaturmessung in Frage gestellt war.

Es stand allerdings für eine optische Temperaturmessung nichts im Wege, einen beliebigen, bei der Temperatur der Flamme nicht schmelzenden festen Körper in diese einzuführen und aus dessen Strahlung — da diese zweifellos als Temperaturstrahlung aufzufassen ist — auf die Temperatur der ihn erhitzenden Flamme zu schließen. Hierfür ist aber die Kenntnis der Abweichungen der betreffenden Körperstrahlung von derjenigen des schwarzen Körpers — d. h. die Kenntnis des Absorptionsvermögens des Körpers bei der betr. Temperatur — erforderlich, und außerdem muß der Kühlung der Flamme durch den eingeführten Körper Rechnung getragen werden.

Eine solche Messung ist von H. Schmidt [100] durchgeführt worden. Er ersetzte das Thermoelement durch einen in der Flamme horizontal ausgespannten Draht aus Platinrhodium von 0,5 mm Dicke und kompensierte die durch ihn hervorgerufene Kühlung der Flamme ebenso wie Berkenbusch durch elektrische Heizung, während gleichzeitig seine Strahlung gemessen wurde. Das Verfahren war im einzelnen folgendes: Es wurde zunächst der Draht in die Flamme gebracht, durch Variieren des Heizstroms seine Temperatur verändert, gleichzeitig diese jeweilige wahre Temperatur mit optischem Pyrometer und Berücksichtigung des bekannten Absorptionsvermögens des Platins bestimmt, die dabei vom Heizstrom zugeführte Energie pro Längeneinheit des Drahtes aus Widerstand und Stromstärke ermittelt und diese Energie als Funktion der wahren Drahttemperatur graphisch aufgetragen. Dann wurde der Draht außerhalb der Flamme wieder mit variierten Strömen elektrisch geheizt, seine wahre Temperatur in gleicher Weise festgelegt, die hierbei jeweils pro Längeneinheit vom Draht ausgestrahlte Energie mit Rubensscher Thermosäule gemessen und der so erhaltene Zusammenhang dieser Werte mit der Temperatur ebenfalls graphisch festgelegt. Da die Kompensation der Ausstrahlung des in der Flamme befindlichen Drahtes offenbar dann erfolgte, wenn die pro Längeneinheit vom Heizstrom zugeführte Energie gleich der im zweiten Versuch für die gleiche Temperatur bestimmten ausgestrahlten Energie war, so mußte die wahre Flammentemperatur durch den Schnittpunkt der beiden erhaltenen Kurven gegeben sein.

Verf. benutzte zu seinen Bestimmungen den als Mekerbrenner

bekannten modifizierten Bunsenbrenner, dessen Temperaturverteilung im Flammeninnern etwas weniger mit dem Ort variabel ist. Es fand sich für das Flammeninnere die Temperatur 1595—1627 ^{0} C, im äußeren Flammenmantel der mit den früheren Angaben für die heißeste Stelle der Bunsenflamme nahe übereinstimmende höhere Wert 1802 ^{0} C.

Konnte durch diese einwandsfreien Methoden die Kenntnis der wahren Flammentemperatur als sichergestellt gelten, so lag es nahe, mit den auf diese Weise erhaltenen Werten diejenigen zu vergleichen, welche an denselben Flammen auf optischem Wege auf Grund der Voraussetzung reiner Temperaturstrahlung der in den Flammen emittierenden Dämpfe erhalten werden können. Diese Voraussetzung ist für die in Betracht kommende einfachste Methode der Messung identisch mit der Annahme der quantitativen Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes.

Diese Methode beruht auf der von Bunsen und Kirchhoff entdeckten Erscheinung der Linienumkehr. Ihr Prinzip ist das folgende: Wird die Strahlung eines schwarzen Körpers oder einer Lichtquelle, deren „schwarze Temperaturen" für die in Frage kommenden Wellenlängen bekannt sind, durch die zu untersuchende Flamme hindurchgeschickt — die für Messungen im sichtbaren Gebiet durch eingeführten Salzdampf gefärbt wird — und zusammen mit der Strahlung der Flamme im Spektroskop untersucht, so erscheinen die Spektrallinien der Flamme entweder hell oder dunkel auf dem Grund des kontinuierlichen Spektrums, oder sie haben gleiche Helligkeit wie der Grund an ihrer Stelle und verschwinden daher auf diesem. Im letzteren Falle ist die Temperatur des leuchtenden Dampfes und damit auch diejenige der Flamme mit derjenigen des schwarzen Körpers identisch, vorausgesetzt, daß die selektive Strahlung des Dampfes eine reine Temperaturstrahlung ist. Der Zustand des Verschwindens oder der „Linienumkehr" ist in jedem Falle durch Temperaturänderung des schwarzen Körpers oder der an ihn angeschlossenen Lichtquelle herstellbar.

Ist nämlich e_λ das Emissionsvermögen des leuchtenden Dampfes bei der Flammentemperatur, a_λ ihr Absorptionsvermögen, und ist E_λ die Emission des schwarzen Körpers bei der gleichen Temperatur im betrachteten Wellenlängenbereich, so ist die Intensität dieses Bereiches im Spektroskop, wie ohne weiteres ersichtlich,

$$J_\lambda = E_\lambda (1 - a_\lambda) + e_\lambda,$$

wenn Reflexion vernachlässigt wird.

Gilt nun das Kirchhoffsche Gesetz, so ist auch $\frac{e_\lambda}{a_\lambda} = E_\lambda$, alles

bezogen auf die gleiche Temperatur, und daher wird $J = E_\lambda$, d. h. die Linie verschwindet auf dem kontinuierlichen Grund.

Sind die Gesetze der schwarzen Strahlung nicht auf den leuchtenden Dampf anwendbar, so wird zwar ebenfalls eine Linienumkehr zu erhalten sein; aber die entsprechende sog. „Umkehrtemperatur" kann dann nicht mit derjenigen der Flamme identifiziert werden. Da die letztere nach den vorbesprochenen Bestimmungen ermittelbar ist, so ermöglicht also der Vergleich beider Temperaturen miteinander die Entscheidung der Frage nach der Energiequelle der Strahlung von Dämpfen der Flamme.

Erste Messungen der Umkehrtemperatur der mit verschiedenen Salzen beschickten Bunsenflamme hat Féry [84] mitgeteilt. Er fand im Mittel 1870° C und glaubte, diese Temperatur auch als wahre Temperatur der Dämpfe ansehen zu können, da die Messung an verschiedenen Linien nahe denselben Wert lieferte, was kaum zu erwarten wäre, wenn es sich nicht um Temperaturstrahlung handelte [1]).

Nach der gleichen Methode haben Kurlbaum und Schulze [90] Umkehrtemperaturen für eine Reihe verschiedener Salze gemessen, die sie am Platindraht als Perlen in die Bunsenflamme einführten. Sie konstatierten dabei eine kleine Abhängigkeit der Umkehrtemperatur von der Natur des Salzes und beobachteten außerdem, daß die an einer bestimmten Linie gemessene Umkehrtemperatur sich veränderte, wenn gleichzeitig ein anderes Metall in die Flamme kam. Sie glaubten daraus auf Vorhandensein von Lumineszenzvorgängen schließen zu sollen.

Da die erste Arbeit keinen direkten Beweis der quantitativen Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes für die Dämpfe gibt und die zweite gegen diese Gültigkeit zu sprechen scheint, so mußte eine direkte Prüfung des Gesetzes von besonderem Wert sein. Eine solche ist von H. Schmidt [100] für die gleiche Flamme durchgeführt worden, für die er die früher erwähnte Temperaturbestimmung ausgeführt hatte.

Verf. bestimmte im Gebiet der Kohlensäurebanden $\lambda = 2{,}7$ und $\lambda = 4{,}4\,\mu$, also im Ultrarot, die Emission und Absorption einer begrenzten Stelle des Mekerbrenners mit Hilfe des Boysschen Radiomikrometers als Strahlungsmesser und erhielt durch den Quotienten beider Größen die Emission eines gleichen Flächenstückes des gleichtemperierten schwarzen Körpers unter Voraussetzung, daß das Kirchhoffsche Gesetz gültig sei. Daraus konnte die Temperatur (für eine

---

1) Vgl. hierzu E. Pringsheim [110].

Flammenstelle 2,5 cm über dem Brennerrande) zu 1670° C bestimmt werden, während die frühere Bestimmung für die gleiche Stelle den nahe übereinstimmenden Wert 1640° C ergab. Die Voraussetzung ist also im betrachteten Wellenlängengebiet als zutreffend bewiesen. Der Nachweis bezieht sich allerdings auf ein Bandenspektrum, welches schon seit Paschen [76] allgemein auf Temperaturstrahlung zurückgeführt wird.

Von Bauer [102] sind etwa gleichzeitig entsprechende Messungen der Emission und Absorption des Mekerbrenners im Gebiet der Reststrahlen des Flußspats (25,5 μ) und dann auch Bestimmungen der Umkehrtemperatur für verschiedene Salzdämpfe im sichtbaren Gebiet durchgeführt worden. Er fand übereinstimmend für alle Wellenlängen für die gleiche Flammenstelle etwa 1760° C und schloß aus dieser Übereinstimmung auf reine Temperaturstrahlung, obwohl er allerdings die wahre Flammentemperatur der gleichen Stelle nicht direkt gemessen hatte. Er bemerkt, daß Abweichungen verschiedener Salze nicht beobachtet werden, wenn die Flamme durch Zerstäubung des Salzes möglichst homogen gefärbt und eine bestimmte Flammenstelle für die Messungen festgehalten wird, und erklärt die abweichenden Beobachtungen von Kurlbaum und Schulze wohl mit Recht dadurch, daß bei diesen ein größeres Flammenstück mehr summarisch betrachtet wurde und dann — je nach der Diffusion des Salzdampfes in der Flamme (Ref.) — mehr oder weniger die heißeren Stellen überwiegenden Einfluß erhielten.

Einen strengen Nachweis der Temperaturstrahlung des Thalliumdampfes für das sichtbare Gebiet hat Gibson [104] erbracht. Er erhitzte reines, durch wiederholte Destillation von Oxyden gereinigtes Thallium in einem Quarzröhrchen im elektrisch geheizten schwarzen Körper und beobachtete im Spektroskop das völlige Verschwinden der grünen Thalliumlinie auf dem kontinuierlichen Spektrum des schwarzen Körpers, sobald beide gleiche Temperatur angenommen hatten.

H. Kohn [114] hat schließlich gleichzeitige Messungen der Umkehrtemperatur und der wahren Temperatur nach der etwas modifizierten Schmidtschen Methode im sichtbaren Gebiet für Flammen sehr verschiedener Temperatur durchgeführt, um zu entscheiden, ob etwa bei tieferen Temperaturen eine Lumineszenzstrahlung eher ins Spiel treten könnte. Sie verwandte ebenfalls den Mekerbrenner, dessen Flammentemperatur durch Änderung der Gasmischung und Zuführen von Kohlensäure in dem weiten Bereich von 900—1800° C variiert wurde. Es konnte in diesem ganzen Bereich eine vollständige Identität der wahren und

der Umkehr-Temperatur nachgewiesen und damit festgestellt werden, daß die in der Flamme leuchtenden Dämpfe in allen Fällen dem Kirchhoffschen Gesetz gehorchen und daher als reine Temperaturstrahler zu betrachten sind. Auch in der relativ „kalten" Schwefelkohlenstoff-Flamme ist die Lichtemission der Metalldämpfe erst bei etwa 670 ^{0} C wahrzunehmen, d. i. oberhalb der Temperaturgrenze, bei der feste Körper sichtbares Licht zu emittieren beginnen.

Die relativ einfache Messung der Umkehrtemperatur ist darnach als ein sicherer Weg zur Kenntnis der wahren Temperatur einer Flamme und der in ihr leuchtenden Dämpfe zu betrachten.

b) Flammengeschwindigkeit.

Von Wilson [25] und Lusby [57] wurde in ihren Untersuchungen der Wanderungsgeschwindigkeiten der Elektrizitätsträger der Flamme angenommen, daß die Flammengeschwindigkeit mit genügender Annäherung gleichgesetzt werden könne der Geschwindigkeit, mit welcher die Gas-Luft-Mischung bei Annahme gleichmäßiger Verteilung über den Brennerquerschnitt[1]) diesen verläßt. Da zwar in der Flamme eine beträchtliche Volumenvergrößerung des strömenden Gases, andererseits aber auch eine Verbreiterung des Gasstroms erfolgt, so wird dieses Bestimmungsverfahren zwar zur richtigen Größenordnung der Flammengeschwindigkeit, aber keinesfalls ohne besondere Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse zu sicheren Werten führen können.

Diese durch die Verbrennung verursachten Strömungsverhältnisse in der Bunsenflamme sind bereits von Gouy [71] eingehender Betrachtung unterworfen und späterhin von W. Michelson [73] und namentlich Mache [82, 95] weiter untersucht worden. Da die Oberfläche des dunklen Konus, an der die Verbrennung des Mischgases stattfindet, als Gleichgewichtsfläche anzusehen ist, für die die Explosionsgeschwindigkeit u und die Normalkomponente der Strömungsgeschwindigkeit v_0 des Gasgemischs einander gleich sind, so folgt für beide die Beziehung (Fig. 14)

$$u = v_0 \cdot \sin \alpha.$$

Die Normalkomponente der Geschwindigkeit des in die Brennfläche einströmenden Gases ist also überall die gleiche, da wir u als Konstante für das betreffende Gemisch aufzufassen haben, während v_0 und

1) Was den Verhältnissen nicht entspricht; vgl. A. Becker, Ann. d. Phys. **24**, 863, 1907.

damit α variieren kann. Betrachtet man nun den Übergang einer Stromröhre über die Brennfläche, so ergibt sich zunächst

$$\sigma = \omega \cdot \sin \alpha \text{ oder } \Sigma\omega = \frac{\Sigma\sigma \cdot v_0}{u} = \frac{Q}{u}$$

(σ = Querschnitt der Stromröhre im unverbrannten Gas, ω Flächenelement der Brennfläche, Q die die gesamte Brennfläche pro Sekunde durchströmende Gasmenge).

Es findet sich also, daß $\Sigma\omega$, d. i. die gesamte Oberfläche des dunklen Konus, gleich der pro Sekunde sie durchströmenden Gasmenge ist, dividiert durch die Explosionsgeschwindigkeit u.

Ist σ' der Querschnitt der betrachteten Stromröhre im Flammeninnern, $\frac{p}{p'}$ das Verhältnis der Dichten des Gases vor und nach der

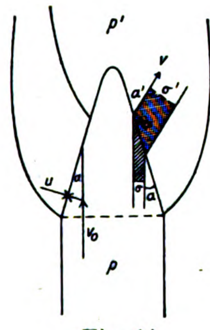


Fig. 14.

Verbrennung und v die Strömungsgeschwindigkeit der Flamme, so findet sich weiter

$$\sigma \cdot v_0 \cdot p = \sigma' \cdot v \cdot p'; \text{ außerdem } \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{\sin \alpha}{\sin \alpha'}, \text{ und } v_0 \cos \alpha = v \cdot \cos \alpha',$$

wenn für die Grenze die Tangentialkomponenten der Strömung einander gleich angenommen werden, so daß wird

$$\frac{p}{p'} = \frac{\operatorname{tg} \alpha'}{\operatorname{tg} \alpha} \quad \text{und} \quad \frac{v}{v_0} = \frac{\cos \alpha}{\cos \alpha'}.$$

Werden also die Winkel der Strömungslinien mit der Brennfläche gemessen, so kann daraus sowohl das Verhältnis der Gasdichte als dasjenige der Strömungsgeschwindigkeiten in der Flamme und dem dunklen Konus in einfacher Weise abgeleitet werden, wenn von der Abrundung der Konusspitze, die offenbar der Vorwärmung des Gases im Konus zuzuschreiben ist, abgesehen wird. Da der Winkel α sehr

nahe aus der Brenneröffnung und Konushöhe zu erhalten ist, so handelt es sich hierbei im wesentlichen um die Bestimmung von α', die in der Weise ausführbar ist, daß man die Strömungslinien in der Flamme durch Einführen geeigneter fester Teilchen, die in der Flamme zum Glühen kommen, sichtbar macht.

Die erhaltenen Beziehungen zeigen, daß die Flammengeschwindigkeit aus derjenigen der unverbrannten Gase nur bei Kenntnis des Laufs der Strömungslinien in einwandsfreier Weise herleitbar ist.

Eine direkte Messung der Flammengeschwindigkeit hat zuerst Lenard [30] in der Weise ausgeführt, daß er den Brenner auf der Zentrifugalmaschine mit solcher Geschwindigkeit rotieren ließ, daß die Flamme eine Neigung von 45° gegen die Vertikale annahm; die hierzu erforderliche Lineargeschwindigkeit betrachtete er als Flammengeschwindigkeit. Da die Bewegung der Flamme als eine solche im widerstehenden Medium aufgefaßt werden muß, gibt das Ergebnis nur einen Näherungswert.

Moreau [31] ließ einen natriumhaltigen Luftstrom durch ein Röhrchen mit bestimmter Geschwindigkeit v' (einfach aus Rohrweite und Gasmenge berechnet) senkrecht zur Achse der Flamme in diese eintreten und beobachtete den Ablenkungswinkel α in der Flamme. Die Flammengeschwindigkeit setzte er dann $v = v' \cdot \operatorname{tg} \alpha$.

Dieselbe Methode hat später Ebert [55] geprüft, wobei er die Geschwindigkeit des feinen Luftstroms nach der Torricellischen Beziehung aus dem Gasdruck ermittelte und die Bewegung, wie es erforderlich ist, als eine solche im widerstehenden Medium auffaßte. Er fand aber keine befriedigenden Ergebnisse, da die Widerstands- und Auftriebsverhältnisse in der Flamme nicht genügend zu erkennen sind.

Becker [96] hat im Jahre 1907 zwei verschiedene Methoden beschrieben. Die eine Methode beruht darauf, daß man in die Flamme ein feines, an der einen Zinke einer Stimmgabel befestigtes Röhrchen einführt, dieses etwa mit Naphthalin beschickt und dann durch die Gabel in Schwingungen versetzt. Es bildet sich dabei in der Flamme ein heller Lichtstreifen aus, der die Form einer Sinuswelle annimmt, deren Länge mit Hilfe einer Momentbeobachtung meßbar wird. Diese Momentbeobachtung wird durch Benutzung zweier feiner, in gewisser Stellung koinzidierender, der Flammenachse paralleler Spalte ermöglicht, die, an den Stimmgabelzinken befestigt, in gleicher Periode wie das Röhrchen gegeneinander schwingen. Damit ergibt sich die Flammengeschwindigkeit $v = N\lambda$, wenn N die Schwingungszahl der Stimmgabel ist. Die Methode setzt voraus, daß das in die Flamme eingeführte

Röhrchen — oder auch Draht — möglichst geringen Durchmesser besitzt, damit die Gasgeschwindigkeit unmittelbar über dem Röhrchen, wo allein eine scharfe Messung wegen der Dämpfung der Schwingungen in der Flamme möglich ist, nicht verringert erscheint.

Die zweite Methode beruht auf der Messung des Auftriebs, den kleine Kugeln im Flammeninnern erfahren. Ist dieser W, so gilt nämlich

$$W = k \cdot \eta \cdot r \cdot v + b \delta r^2 v^2,$$

wo k und b Konstanten sind, η der Koeffizient der inneren Reibung (vgl. E c), δ die Dichte der Flammengase, r der betreffende Kugelradius und v die Flammengeschwindigkeit. Für k ist dabei 100, für $b = 1$ zu setzen. Da der zweite Summand für die Flamme sehr klein ist, genügt der erste Summand für die meisten Fälle zur Berechnung von v.

Die erstgenannte Methode hat später auch Wilson [61] ohne Erwähnung der älteren Veröffentlichung zur Messung der Flammengeschwindigkeit benutzt (vgl. auch Becker [62]).

Gold [47] beobachtete die Bahn der in der Flamme aufsteigenden leuchtenden Teilchen in einem an der Zinke einer elektromagnetischen Stimmgabel befestigten vibrierenden Planspiegel mit Hilfe eines Fernrohrs. Hierbei erschien die Bahn ebenfalls als Sinuslinie, deren Wellenlänge gemessen werden konnte und wieder die Flammengeschwindigkeit angab.

Andrade [106] beobachtete die Bahn der in die Flamme eingeführten leuchtenden Teilchen mit dem rotierenden Spiegel. Die Bahnen erscheinen in diesem Falle als helle Linien, die eine von der Rotationsgeschwindigkeit des Spiegels abhängende Neigung gegen die Vertikale besitzen. Ist a der Abstand der für die Beobachtung in Betracht kommenden spiegelnden Fläche von der Flamme, n die Umdrehungszahl des Spiegels pro Sekunde und α der leicht meßbare Neigungswinkel, so wird

$$v = 4 \pi n a \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

Diese Methode dürfte als die einfachste und großer Genauigkeit fähige in allen Fällen der Geschwindigkeitsmessung von Flammen am leichtesten anwendbar sein.

c) Innere Reibung und Dichte der Flamme.

Eine direkte Bestimmung dieser Größen ist von Becker [96] für die Bunsenflamme ausgeführt worden. Die benutzte Methode beruhte auf der Messung des Auftriebs kleiner Kugeln von verschiedenem

Radius r in der Flamme. Da die Untersuchung gewöhnlicher Gase bekannter Strömungsgsschwindigkeit die Gültigkeit der bereits im vorigen Abschnitt erwähnten Beziehung

$$W = k\eta r v + b\delta r^2 v^2$$

nachgewiesen hatte[1]), so konnte durch Variation von r (und v) sowohl η wie δ in einfacher Weise aus den Werten des Auftriebs ermittelt werden.

Da bei kleinen Kugelradien sich der Auftrieb dem Radius proportional zeigte, so war η schon mit Hilfe des ersten Summanden allein aus der bekannten Flammengeschwindigkeit mit großer Genauigkeit bestimmbar. Zur Dichtebestimmung mußten dagegen die Auftriebe größerer Kugeln herangezogen werden, deren geringe Abweichungen von der Proportionalität den mit wachsendem r zunehmenden Einfluß des zweiten Summanden anzeigten. Es ist ersichtlich, daß diese Dichtebestimmung infolge des immer nur geringen Einflusses der Dichte auf die beobachtbaren Auftriebe nicht der Genauigkeit fähig ist, mit der die Werte der inneren Reibung angebbar werden.

Die Untersuchung des Auftriebs an verschiedenen Flammenstellen ergab sowohl quer zur Flamme als mit zunehmender Höhe in der Flammenachse denselben Gang, wie er für die Temperaturverteilung in der Bunsenflamme gefunden worden ist (vgl. Ea), ließ also den Einfluß der Temperatur auf die innere Reibung deutlich hervortreten.

Für den Flammenort 2 cm über der Konusspitze und die Temperatur von etwa 1100 ° C (erniedrigt infolge Kühlung durch die Kugeln) fand sich im Mittel $\eta = 0{,}000444$ und $\delta = 0{,}000165$. Für die Dichtebestimmung liegt auch die von Gouy angegebene Methode (vgl. Eb) vor.

1) A. Becker, Ann. d. Phys. **24**, 863, 1907; S. S. Nehru, Diss. Heidelb. 1911.

Heidelberg, 7. April 1916.

(Eingegangen am 14. April 1916.)

Besprechungen.

Handbuch der Radiologie, herausgegeben von E. Marx, Band III: E. Gehrcke, Glimmentladung; R. Seeliger, Positive Säule; W. Hallwachs, Luftelektrizität. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1916. Preis 34 M.

Nachdem im Jahre 1913 von dem Handbuch der Radiologie zunächst Band II erschienen war, ist nunmehr Band III herausgekommen. Er besteht aus zwei Teilen; der zweite, von W. Hallwachs, behandelt auf 318 Seiten die lichtelektrischen Erscheinungen, der erste von E. Gehrcke und R. Seeliger, auf 244 Seiten die Glimmentladung. Unter dieser Bezeichnung wird ausschließlich der Glimmstrom verstanden, der sich aus negativem Glimmlicht, dunklem Zwischenraum und positiver Säule zusammensetzt und vor seiner Kathode die Kathoden- und Kanalstrahlen erzeugt. Der Spitzenstrom, der eine Abart des Glimmstromes darstellt und vor allem von Warburg eingehend untersucht worden ist, ferner die Selbstentladung, die ein kurz dauernder Glimmstrom oder Wechselstromlichtbogen ist, sind in dem vorliegenden Bande nicht behandelt oder nur gestreift. Ihre eingehende Behandlung scheint auch in den anderen Bänden nicht vorgesehen zu sein. Der dem Glimmstrom nahe verwandte Lichtbogen, der sich von ihm lediglich durch die Vorgänge an der Kathode unterscheidet, soll in dem Band IV hinter Kanalstrahlen, Glühelektroden und Flammenleitung behandelt werden.

In einem einleitenden von Gehrcke geschriebenen Abschnitt über allgemeine Eigenschaften und Nomenklatur (29 S.) wird zunächst eine Übersicht über die Entladungserscheinungen (Glimmstrom) in verdünnten Gasen und in Gemischen von Gasen mit Dämpfen gegeben. Dann wird auf 130 Seiten von Seeliger die ungeschichtete und geschichtete positive Säule behandelt: I. Die ungeschichtete Säule. 1. Geometrische Eigenschaften in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren. 2. Elektrische Eigenschaften der ungeschichteten Säule. 3. Energetik der Säule. 4. Theoretische Betrachtungen. II. Die geschichtete Säule. 1. Bedingungen für das Zustandekommen der Schichten. 2. Geometrische Eigenschaften. Die Schichtlänge. 3. Elektrische Eigenschaften. 4. Mechanismus der geschichteten Säule. 5. Theorie.

Der Artikel Seeligers löst in vollendeter Weise die gestellte Aufgabe. Er zieht die ganze vorliegende Literatur heran, arbeitet aus ihr unter objektiver Hingabe an die Sache mit verschwiegener Kritik und sachkundigem Urteil die gesetzmäßigen Tatsachen heraus und stellt sie unter gesunde theoretische Gesichtspunkte ohne einen unangebrachten mathematischen Formelzwang.

Der folgende Abschnitt über die Erscheinungen der Glimmentladung an den Elektroden ist von Gehrcke verfaßt (74 S.): I. Kathodisches Glimmlicht. Kathodischer Dunkelraum und Kanalstrahlenlicht auf der Kathode (sogenannte dritte, zweite und erste Schicht). II. Die elektrischen Messungen in den kathodischen Lichtgebilden und die Theorie des Dunkel-

raumes und des Glimmlichts. III. Der Faradaysche Dunkelraum und die anodischen Lichtgebilde. IV. Thermische und mechanische Eigenschaften der Elektroden und ihrer Nachbarschaft.

Gehrcke gibt eine reichhaltige Auswahl älterer und neuer Beobachtungen auf dem von ihm behandelten Gebiet, seine Stellungnahme ist unverkennbar; er legt vor allem Wert auf die Beschreibung von Tatsachen; die Theorien, welche sie deuten und unter beherrschende Gesichtspunkte bringen, erwähnt er nur kurz oder überhaupt nicht.

Den zweiten Teil des vorliegenden Bandes III füllt die ausgezeichnete Einzelschrift von Hallwachs über die Lichtelektrizität; sie ist bereits an einer früheren Stelle dieses Jahrbuches (12, 326, 441, 1915) besprochen worden. Sie behandelt die Literatur bis Ende des Jahres 1913. Da, wie der Herausgeber im Vorwort mitteilt, ein Nachtrag über die seitdem erschienene Literatur (1913—1915) von Herrn Hallwachs nicht zu erreichen war, so hat Herr Marx diesen Nachtrag auf 86 Seiten unter voller Berücksichtigung der in Betracht kommenden Literatur selbst verfaßt. Stark.

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

R. A. Millikan and **W. H. Souder,** Experimental evidence for the essential identity of the selective and normal photo-electric effects. Proc. Nat. Acad. 2, 19–24, 1916.

A. H. Pfund, The light-sensibility of copper-oxide. Science **42**, 805–806, 1915.

H. Rausch von Traubenberg, Über eine Modifikation der Scheringschen Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Luft. Gött. Nachr. 1915, 172–178.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

W. P. Boynton, The resistance of a spark gap. Phys. Rev. **6**, 511–514, 1915.

E. Branly, Conductibilité d'une mince couche d'air entre deux surfaces métalliques. C. R. **16**, 759–765, 1915.

W. A. Darrah, The electric arc in vapours and gases at reduced pressures. Electrician **76**, 415–417, 1915.

W. G. Duffield, The consumption of carbon in the electric arc. I. Variation with current and arc-length. II. Influence upon the luminous radiation from the arc. Proc. Roy. Soc. **92**, 122–143, 1915.

W. Estorff, Die Kugelfunkenstrecke. Elektrot. Ztschr. **37**, 60–64, 76–80, 1916.

G. Oesterheld u. E. Brunner, Über Anoden- und Wehnelt-Effekt. Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 38–48, 1916.

W. P. Roop, Note on the theory of the corona. Phys. Rev. **6**, 509–511, 1915.

3. Elektrische Strahlen.

L. T. Jones, An experimental verification of the law of variation of mass with velocity for cathode rays. Phys. Rev. **6**, 496, 1915.

A. F. Kovarik, Absorption of the β-particles from some of the radioactive substances by air and carbon dioxide. Phys. Rev. **6**, 419–425, 1915.

A. F. Kovarik and **L. W. Mc Keehan,** Distribution of transmitted and reflected β-particles determined by the statistical method. Phys. Rev. **6,** 426—436, 1915.

T. Retschinsky, Bericht über die elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen. (1910—1915.) Jahrb. d. Rad. u. El. **13,** 66—125, 1916.

L. Wertenstein, Sur la charge du recul radioactif. C. R. **161,** 696—699, 1915.

W. Wien, Über wahre Absorption der Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **48,** 1089—1097, 1915.

4. Die Ionen in Metallen.

C. Benedicks, Eine thermoelektrische Methode für das Studium der allotropen Umwandlungen der Metalle. Jahrb. d. Rad. u. El. **13,** 56—65, 1916.

G. K. Burgess and **J. N. Kellberg,** Electrical resistance and critical ranges of pure iron. Bull. Bur. of Stand. **11,** 457—470, 1915.

A. E. Caswell, Tests of thermo-electric formulae based on bismuth and bismuth-tin alloys. Phys. Rev. **6,** 494—496, 1915.

G. N. Lewis, E. Q. Adams and **E. H. Lanman,** Electrical transference in amalgams. Journ. Amer. Chem. Soc. **37,** 2656—2662, 1915.

E. F. Northrup, Eine Untersuchung über hohe Temperaturen und eine Studie über metallische Leitung. Journ. Franklin Inst. **179,** 621—662 1915.

F. Sanford, On the natural charges of metals. Phys. Rev. **6,** 502—503, 1915.

J. J. Thomson, Conduction of electricity through metals. Nat. **96,** 494—499, 1916.

J. Torroja, Action du champ magnétique sur la résistance électrique au voisinage du point de Curie. Bull. soc. chim. 18, 648, 1915. Ann. Soc. Esp. Phys. Chim. **13,** 276—289, 1915.

5. Ionisation in Elektrolyten.

E. H. Anderson, The electrical conductivity of certain salts in pyridine. Journ. phys. chem. **19,** 753—789, 1915.

H. J. M. Creighton, Eine Beziehung zwischen der Verteilung eines Elektrolyten in Wasser sowie einigen anderen Lösungsmitteln und seiner Dissoziationskonstanten in wässeriger Lösung. Journ. Franklin Inst. **180,** 63—74, 1915.

H. Goldschmidt, Die Leitfähigkeit der Säuren in absolutem und wasserhaltigem Alkohol. II. Ztschr. f. phys. Chem. **91,** 46—74, 1916.

F. F. Heyroth, A theory of multiple ionization: a modification of the electrolytic dissociation theory. I. Introductory and qualitative statement of the theory, with applications. Journ. Amer. Chem. Soc. **37,** 57—65, 1916.

K. Hopfgartner, Die Überführungszahl des Ferriions in Ferrichloridlösungen. Monatsh. f. Chem. **36,** 751—769, 1915.

M. v. Laue, Die Wanderung von Unstetigkeiten in elektrolytischen Lösungen. Ztschr. f. anorg. Chem. **93,** 329—341, 1915.

H. H. Lloyd, J. B. Wiesel and **H. C. Jones,** Conductivities of certain

organic acids in absolute ethyl alcohol. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 121—131, 1916.

H. J. Schlesinger and **C. Coleman**, Studies in conductivity. III. Further studies on the behavior of the alkali metal formates in (anhydrous) formic acid. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 271—280, 1916.

A. Stepniczka-Marinković, Über die Überführungszahl des Ferroions in Ferrochloridlösungen. Monatsh. f. Chem. **36**, 831—843, 1915.

Ch. Watkins and **H. C. Jones**, Conductivity and dissociation of some rather unusual salts in aqueous solution. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2626—2636, 1915.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

H. G. Byers and **S. C. Langdon**, Anodic relations of passive iron with notes on polarization potentials as influenced by external gas pressures. Journ. Amer. Chem. Soc. **88**, 362—374, 1916.

F. G. Lipscomb and **G. A. Hulett**, A calomel standard cell. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 20—27, 1916.

A. Smits and **A. H. W. Aten**, Die Anwendung der Theorie der Allotropie auf die elektromotorischen Gleichgewichte. II. Die Passivität des Eisens. Ztschr. f. phys. Chem. **90**, 723—743, 1915.

A. Smits and **C. A. Lobry de Bruyn**, The periodic passivity of iron. Proc. Amsterdam **18**, 807—811, 1916.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

M. Born, Dynamik der Kristallgitter. 122 S. B. G. Teubner, Leipzig u. Berlin 1915.

J. Kroo, Zur Elektronentheorie des Paramagnetismus. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 452—468, 1915.

C. W. Oseen, Zur Kritik der Elektronentheorie der Metalle. Ann. d. Phys. **49**, 71—84, 1916.

M. Planck, Bemerkung über die Emission von Spektrallinien. Berl. Ber. 1915, S. 909—913.

A. Targonski, Sur la valeur de la charge de l'électron déduite du calcul des écarts browniens. C. C. **161**, 778—781, 1915.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

A. Coehn u. **J. Franken**, Über die Berührungselektrizität fester Dielektrika gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **48**, 1005—1033, 1915.

E. Gumlich u. **W. Steinhaus**, Über willkürliche Beeinflussung der Gestalt der Magnetisierungskurve und über Material mit außergewöhnlich geringer Hysterese. Elektrot. Ztschr. **36**, 675—677, 691—694, 1915; **37**, 80, 1916.

D. Holde, Die Leitfähigkeit und die elektrische Erregbarkeit flüssiger Isolatoren. Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 1—5, 1916.

J. Kroo, Zur Elektronentheorie des Paramagnetismus. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 452—468, 1915.

A. G. Loomis and **H. Schlundt,** The dielectric constants of some compounds of vanadium. Journ. phys. chem. **19**, 734—738, 1915.

A. Semm, Magnetische Messungen an Heuslerschen Zinn-Manganbronzen. Diss. Marburg 1915, 24 S.

T. D. Yensen, Magnetische und andere Eigenschaften elektrolytischen, im Vakuum geschmolzenen Eisens. Amer. Inst. El. Eng. **34**, 27—248, 1915.

T. D. Yensen, The magnetic properties of some iron alloys melted in vacuo. Electrician **76**, 339—342, 1915.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

G. K. Burgess and **P. D. Foote,** The emissivity of metals and oxides. I. Nickel oxide (NiO) in the range 600° to 1300° C. Bull. Bur. of Stand. **11**, 41—64, 1914.

G. K. Burgess and **R. G. Waltenberg,** The emissivity of metals and oxides. II. Measurements with the micropyrometer. Bull. Bur. of Stand. **11**, 591—605, 1915.

W. W. Coblentz, Absorption, reflection and dispersion constants of quartz. Bull. Bur. of Stand. **11**, 471—481, 1915.

W. W. Coblentz, Measurements on standards of radiation in absolute value. Bull. Bur. of Stand. **11**, 87—100, 1915.

P. P. Ewald, Zur Begründung der Kristalloptik. Ann. d. Phys. **49**, 1—38, 1916.

P. D. Foote, The emissivity of metals and oxides. III. The total emissivity of platinum and the relation between total emissivity and resistivity. Bull. Bur. of Stand. **11**, 607—612, 1915.

H. Freundlich, Die Doppelbrechung des Vanadinpentoxydsols. Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 27—31, 1916.

A. Hantzsch, Über E. C. Balys experimentelle Grundlagen der Kraftfelder-Theorie. Phys. Ztschr. **17**, 14—15, 1916.

A. Hnatek, Die Absorptionsspektren einer Reihe von Anilinfarben und die Selektion einzelner Teile des Spektrums durch Gelatinefilter. Ztschr. f. wiss. Photogr. **15**, 133—148, 1915.

E. O. Hulburt, The reflecting power of metals in the ultraviolet region of the spectrum. Astrophys. Journ. **42**, 205—230, 1915.

G. W. Middlekauff and **J. F. Skogland,** Characteristic equations of tungsten filament lamps and their application in heterochromatic photometry. Bull. Bur. of Stand. **11**, 483—534, 1915.

C. W. Oseen, Zur Kritik der Elektronentheorie der Metalle. Ann. d. Phys. **49**, 71—84, 1916.

D. H. Peacock, Rotatory power and refractivity. Part II. The rotatory powers, refractivities and molecular solution volumes of camphor, bromocamphor and ethyl tartrate in certain solvents. Journ. Chem. Soc. **107**, 1547—1567, 1915.

R. L. Sebastian, Ultraviolet absorption spectra. Phys. Rev. **6**, 498—499, 1915.

K. Uller, Das Reflexionsvermögen eines isotropen Körpers in Abhängigkeit von den Wellenkonstanten. Phys. Ztschr. **17**, 9—13, 1916.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

P. Breteau, Sur la préparation du sulfure de calcium phosphorescent. C. R. **161**, 732—733, 1915.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

A. del Campo, Le spectre de bandes du silicium. Ann. Soc. Esp. Phys. Chim. **13**, 316—326, 1915. Bull. soc. chim. **18**, 746, 1915.

E. J. Evans, Some observations on the absorption spectra of the vapours of inorganic salts. Phil. Mag. **31**, 55—62, 1916.

J. Frings, Das Bogen- und Funkenspektrum des Silbers nach internationalen Normalen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **15**, 165—182, 1915.

Ch. E. St. John and **H. D. Babcock,** A study of the pole effect in the iron arc. Astrophys. Journ. **42**, 231—262, 1915.

A. S. King, The spectrum of the „tube-arc“ and a comparison with line-dissymmetries in spark spectra. Phys. Rev. **6**, 514—515, 1915.

A. S. King, A summary of the leading features of electric furnace spectra. Phys. Rev. **6**, 515, 1915.

A. S. King, The variation with temperature of the electric furnace spectra of cobalt and nickel. Astrophys. Journ. **42**, 344—364, 1915.

Ch. T. Knipp, Color effects of positive and cathode rays in residual air, hydrogen, helium etc. Science **42**, 942—943, 1915.

J. Lang, Über veränderliche Linien im Bogenspektrum des Eisens. Ztschr. f. wiss. Photogr. **15**, 223—228, 229—252, 1915.

E. P. Lewis, The ultraviolet spectra of krypton and xenon. Phys. Rev. 6, 494, 1916.

W. C. Mandersloot, Breite von Spektrallinien. Jahrb. d. Rad. u. El. **13**, 1—55, 1915.

H. Rubens u. **G. Hettner,** Das langwellige Wasserdampfspektrum und seine Deutung durch die Quantentheorie. Berl. Ber. 1916, S. 167—183.

H. Smith, A comparison of the positive rays with the spectrum of the positive column in a mixture of helium and hydrogen. Phil. Mag. **30**, 805—811, 1915.

J. Stark, Zur Deutung des Schwellenwertes der kinetischen Energie für Erregung der Lichtemission durch Stoß. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 42–51, 1916.

T. Takamine, Structure of the mercury triplet λ 3663, 3655, 3650. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. 8, 309—315, 1915.

H. S. Uhler, Über Thieles „Phase“ in Bandenspektren. Ztschr. f. wiss. Photogr. 15, 253—260, 1915.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

H. D. Babcock, Review of laboratory studies on the Zeeman-effect at Mount Wilson solar observatory. Phys. Rev. **6**, 508—509, 1915.

F. Himstedt, Über die absolute elektrooptische Verzögerung und Beschleu-

nigung bei der elektrischen Doppelbrechung. Ann. d. Phys. **48**, 1061 bis 1088, 1915.

P. Scherrer, Die Rotationsdispersion des Wasserstoffs. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Wasserstoffmoleküls.) Phys. Ztschr. **17**, 18—21, 1916.

L. H. Siertsema, The magnetic rotation of the plane of polarisation in titane tetrachloride. II. Proc. Amsterdam **18**, 925—932, 1916.

W. Voigt, Das Dispersionsgesetz der magnetooptischen Effekte im Ultraroten bei Eisen und Kobalt. Gött. Nachr. 1915, S. 193—208.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

B. Alexander, Räumliche Darstellung von Röntgenstrahlen. II. Phys. Ztschr. **17**, 15—16, 1916.

C. G. Barkla and **G. Shearer,** Note on the velocity of electrons expelled by X-rays. Phil. Mag. **30**, 745—753, 1915.

W. H. Bragg, On the structure of the spinell group of crystals. Phil. Mag. **31**, 88, 1916.

Th. Christen, Energiemessung von ionisierenden Strahlen insbesondere von Röntgenstrahlen. Phys. Ztschr. **17**, 23—25, 1916.

G. Gouy, Sur la catoptrique des rayons X. C. R. **161**, 765—767, 1915.

J. Kunz, The structure of γ-rays on the basis of the electromagnetic theory of light. Phys. Rev. **6**, 413—418, 1915.

L. E. S. Phillips, A new X-ray technique. Nature **96**, 261—262, 1915.

F. Rinne, Beiträge zur Kenntnis der Kristall-Röntgenogramme. Leipz. Ber. **67**, 303—340, 1915.

M. Siegbahn, Ein neues Röntgenrohr für spektroskopische Zwecke. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 469—470, 1915.

M. Siegbahn, Über das primäre Hochfrequenzspektrum des Jods und des Tellurs. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 39—40, 1916.

M. Siegbahn u. **E. Friman,** Über die Hochfrequenzspektra der Elemente Gold bis Uran. Phys. Ztschr. **17**, 17—18, 1916.

J. J. Thomson, A method of finding the coefficients of absorption of the different constituents of a beam of heterogenous Röntgen rays or the periods and coefficients of damping of a vibrating dynamical system. Phil. Mag. **30**, 780—783, 1915.

L. Vegard, The structure of silver crystals. Phil. Mag. **31**, 83—87, 1916.

J. K. A. Wertheim-Salomonson, A difference between the action of light and of X-rays on the photographic plate. Proc. Amsterdam **18**, 671 bis 682, 1916.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

E. C. C. Baly, A reply to Dr. Dehn. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 15—20, 1916.

E. C. C. Baly, A theory of chemical reaction and reactivity. Further note. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 227—228, 1916.

F. G. Carruthers, A relation between atomic weights and radioactive constants. Nat. **96**, 565—566, 1916.

W. M. Dehn, Baly' theory of chemical reaction and reactivity. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1—15, 1916.

K. Fajans, Das periodische System der Elemente, die radioaktiven Umwandlungen und die Struktur der Atome. Phys. Ztschr. **16**, 456—486, 1915.

K. Fajans, Zur Frage der isotopen Elemente. II. (Antwort auf die Erwiderung von G. v. Hevesy und F. Paneth.) Phys. Ztschr. **17**, 1—4, 1916.

D. A. Hahn and **M. E. Holmes,** The valence theory of J. Stark from a chemical standpoint. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2611—2626, 1915.

A. Hantzsch, Über E. C. Balys experimentelle Grundlagen der Kraftfeldertheorie. Phys. Ztschr. **17**, 14—15, 1916.

W. D. Harkins and **R. E. Hall,** The periodic system and the properties of the elements. (First paper on atomic structure.) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 169—221, 1916.

G. v. Hevesy u. **F. Paneth,** Zur Frage der isotopen Elemente. III. (Erwiderung auf den vorstehenden Artikel von K. Fajans.) Phys. Ztschr. **17**, 4—6, 1916.

E. P. Venable, Radioaktivität und das periodische System. Science Abstr. **41**, 589—594, 1915.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

J. D. Morgan, Notes on the ignition of explosive gas mixtures by electric sparks. Electrician **76**, 536—538, 1916.

H. S. Taylor, The interaction of hydrogen and chlorine under the influence of alpha particles. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 280—285, 1916.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

K. Arndt, Elektrolytische Gewinnung von Perborat. Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 63—64, 1916.

F. H. Jeffery, On the electrolysis of concentrated hydrochloric acids using a copper anode. Chem. News **112**, 235—236, 1915.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

K. Andrich und **M. Le Blanc,** Über die Photobromierung des Toluols Ztschr. f. wiss. Photogr. **15**, 148—164, 183—196, 197—223, 1915.

E. Boedtker, Sur l'effet oxydant de la lumière solaire. Bull. soc. chim. **17**, 369—374, 1915.

A. W. K. de Jong, The action of sun-light on the cinnamic acids. Proc. Amsterdam **18**, 751—756, 1916.

C. E. K. Mees, Die Physik des photographischen Prozesses. Journ. Franklin Inst. **179**, 141—160, 1915.

J. K. A. Wertheim-Salomonson, A difference between the action of light and of *X*-rays on the photographic plate. Proc. Amsterdam **18**, 671 bis 682, 1916.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

J. Danysz, Tentative faite pour influencer la vitesse des transformations radioactives par les rayons α. C. R. **161**, 784—787, 1915.

A. Ernst, Über radioaktive Schwankungen bei Verwendung nichtgesättigter Ströme. Ann. d. Phys. **48**, 877—906, 1915.

K. Fajans, Das periodische System der Elemente, die radioaktiven Umwandlungen und die Struktur der Atome. Phys. Ztschr. **16**, 456—486, 1915.

K. Fajans, Zur Frage der isotopen Elemente. II. (Antwort auf die Erwiderung von G. v. Hevesy und F. Paneth.) Phys. Ztschr. **17**, 1—4, 1916.

G. v. Hevesy u. **F. Paneth**, Zur Frage der isotopen Elemente. III. (Erwiderung auf den vorstehenden Artikel von K. Fajans.) Phys. Ztschr. **17**, 4—6, 1916.

E. P. Venable, Radioaktivität und das periodische System. Science Abstr. **41**, 589—594, 1915.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

A. B. Wood and **W. Makower**, The recoil of radium *D* from radium *C*. Phil. Mag. **30**, 811—815, 1915.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

B. B. Boltwood, The life of radium. Science **42**, 851—859, 1915.

F. G. Carruthers, A relation between atomic weights and radioactive constants. Nature **96**, 565—566, 1916.

E. Gleditsch, The life of radium. Sill. Journ. **41**, 112—124, 1916.

O. Hönigschmid, Über die Atomgewichte der Isotopen Thorium und Ionium. Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 18—23, 1916.

St. Loria, Über die Verzweigungsstelle der *Th*-Reihe. Phys. Ztschr. **17**, 6—9, 1916.

Th. W. Richards and **Ch. Wadsworth**, The density of lead from radioactive minerals. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 221—227, 1916.

A. B. Wood and **W. Makower**, The recoil of radium *D* from radium *C*. Phil. Mag. **30**, 811—815, 1915.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

Ch. H. Kunsman, A quantitative determination of the earth's penetrating radiation. Phys. Rev. **6**, 493—494, 1915.

P. B. Perkins, Radioactivity of underground waters in Providence and the vicinity. Science **42**, 806—808, 1915.

R. R. Ramsey, The variation of the emanation content of certain springs. Phil. Mag. **30**, 815—818, 1915.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

13. Band. Jahr 1916. Heft 3.



Originalabhandlungen.

Über die Größe und Beweglichkeit der Elektrizitätsträger in Flüssigkeiten. II.

Von **G. v. Hevesy.**

Mit 1 Figur.

Im ersten Teil der vorliegenden Abhandlung[1]) suchten wir die Annahme zu begründen, daß geladene Teilchen in Wasser bestrebt sind unter Zuhilfenahme der Lösungsmittelmoleküle eine ihrer Ladungszahl entsprechende Teilchengröße zu bilden und vice versa. Bei dieser Auskompensierung der Ladungsgröße muß dem Lösungsmittel in allen jenen Fällen eine wichtige Rolle zugedacht werden, in denen die Größe des Ionradikals — d. h. des im festen Zustand bereits vorhandenen Atomions — die Normalgröße des Flüssigkeitsions noch nicht erreicht hat. Dies ist der Fall bei den meisten anorganischen Ionen, besonders bei den mehrwertigen Elektrizitätsträgern, bei deren Aufbau dem Lösungsmittel eine mit der Valenzzahl stets wachsende Rolle zukommt.

In diesem II. Teil untersuchen wir die Beweglichkeit im Felde namentlich solcher Ionen, deren Radikale gleichen Atomaufbau, jedoch eine verschiedene Ladungsgröße (wie Fe^{++}, Fe^{+++}) aufweisen, in welchen Fällen die Teilchenvergrößerung infolge Ladungsaufnahme am klarsten ins Auge springt, und berichten über Versuche diese Beweglichkeit unmittelbar zu messen. Es werden ferner die Fälle untersucht, bei denen die zwei Grundbedingungen der Kompensierung nicht erfüllt sind, nämlich:

a) Der Fall der meisten (namentlich einwertigen) organischen Ionen, wo bereits das im festen Zustande vorhandene Ionenradikal größer ist als die normale Trägergröße, so daß entsprechend eine anormal geringe Beweglichkeit zu erwarten ist.

b) Der Fall der Ionen namentlich geschmolzener Elektrolyte, wo infolge weitgehender Dissoziation das Lösungsmittel nicht mehr aus-

1) Dieses Jahrb. **11**, 419, 1914.

reicht, um die normale Ionengröße aufzubauen, was eine anormal große Beweglichkeit zur Folge haben wird.

Ermittlung von Beweglichkeiten nach einer direkten Methode.

Die Anzahl der Fälle, wo man Ionen, die sich nur in ihrer Ladung unterscheiden[1], einer vergleichenden Untersuchung unterwerfen kann, ist eine sehr beschränkte; es kommen die Kombinationen Fe^{++}, Fe^{+++}; Tl^{+}, Tl^{+++}; MnO_4^{-}, MnO_4^{--}; $Fe(CN)_6^{---}$, $Fe(CN)_6^{----}$ in Betracht. Nun hydrolysieren die Ferri- und Thallisalze sehr stark das MnO_4^{--}-Ion ist wieder nur in großem Alkaliüberschuß stabil, daher versagt hier die Kohlrauschsche Methode der Beweglichkeitsbestimmung, und es ist erforderlich, die Beweglichkeit direkt zu messen.

Die Anregung, die Wanderungsgeschwindigkeit gefärbter Ionen direkt zu beobachten, rührte von Lodge[2] her; die Methode wurde von Nernst[3], Wetham[4], Steele[5], Franklin und Cady[6], Abegg und Gauß[7] und Anderen ausgebildet. Die Anwendung dieser direkten Methode wird erschwert: 1. durch die Inhomogenität des Feldes infolge der Wanderung der Ionen, 2. durch die Schwierigkeit, eine scharfe Grenzfläche festzulegen, 3. durch die Schwierigkeit der entsprechenden Indikation der wandernden Ionen. Diese Schwierigkeiten werden beseitigt bei der Anwendung des abgebildeten Wanderungsapparats, der eine Modifikation eines vom Verfasser früher konstruierten darstellt[8].

1) Die Gleichheit bezieht sich eigentlich nur auf den Ionenkern, denn auch der materielle Aufbau des Fe^{++} und Fe^{+++} ist infolge der verschiedenen Hydratation ein sehr verschiedener; nach der von uns vertretenen Anschauung der Kompensationstendenz ist der Fall der materiellen Gleichheit mit einer elektrischen Verschiedenheit von Ionen unvereinbar und kann nur dann auftreten, wenn die Kompensationsmöglichkeiten nicht gegeben sind, wie z. B. im hohen Vakuum. Über das Verhalten verschieden geladener Gasionen vgl. den Teil III.

2) O. Lodge, British Assoc. Rep. 1886, S. 389.

3) Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **3**, 308, 1897.

4) Wetham, Z. f. physik. Chem. **11**, 220, 1893; Proc. Roy. Soc. **58**, 1895.

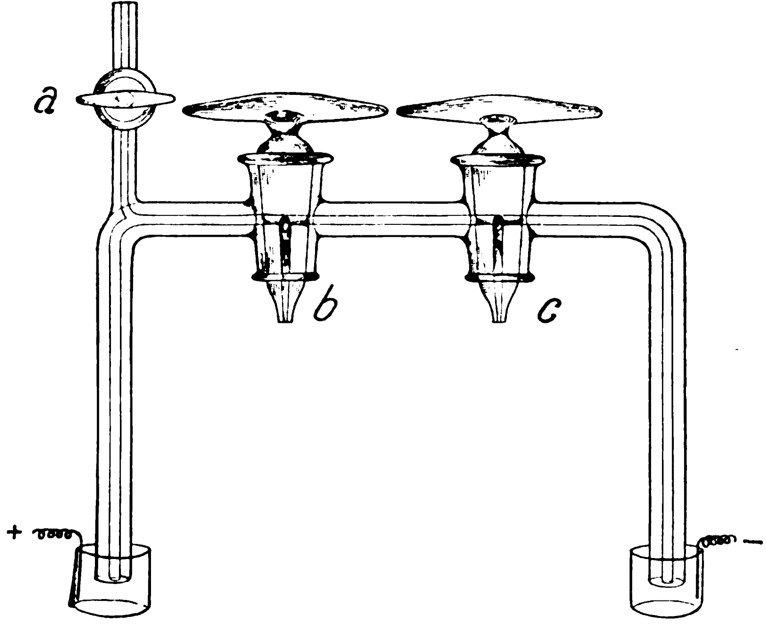
5) Steele, Z. f. physik. Chem. **40**, 689, 1902; Denison und Steele, Z. f. physik. Chem. **57**, 110, 1906; Denison, Trans. Faraday Soc. **5**, 165, 1909.

6) Franklin und Cady, Proc. Roy. Soc. **51**, 366, 1902; J. Amer. Chem. Soc. **26**, 499, 1904; Faraday Soc. **5**, 165, 1904.

7) Abegg und Gauß, Z. f. phys. Chemie **40**, 737, 1902; siehe auch G. N. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. **32**, 861, 1910; die dort besprochenen Einwände fallen bei unserer Methode fort.

8) Hevesy, Physik. Zeitschr. **14**, 49, 1913.

Zur Ermittlung der Beweglichkeit z. B. des Ferriions wird folgendermaßen verfahren: man füllt den Apparat (siehe Figur) mit einer $^1/_{100}$ n. HNO_3-Lösung, setzt dem die Platindraht-Anode enthaltenden Gefäß einen Tropfen einer Lösung von Ferrinitrat bekannter Konzentration zu, trägt Sorge, daß dabei kein Salz in die Kapillare gelangt und legt nach Ausgleichen des Niveaus ein Feld von etwa 220 Volt an. Nach Ablauf einer Stunde stellen wir die Hähne *b* und *c* in eine solche Lage *d*, daß



eine scharfe Trennung der Kapillarröhrenteile stattfindet; beim Hineinblasen in Hahn *c* fließt nunmehr der Inhalt von *bc* durch den Hahn *b* in ein kleines Reagensglas und wird auf seinen Eisengehalt untersucht. Die Versuche werden unter Variierung der Versuchszeit so lange fortgesetzt, bis die Versuchszeit (t_1) eben abgepaßt ist, nach welcher man noch das Vorhandensein von Ferriion nachweisen kann. Ein ähnlicher Versuch wird dann z. B. mit einem Rhodansalz korrespondierender Konzentration ausgeführt. Wird letzteres nach der Zeit t_2 nachgewiesen und ist die Empfindlichkeit des Fe^{+++}- und CNS^{-}-Nachweises gleich groß, so beträgt die Beweglichkeit des $Fe^{+++} = u \cdot \frac{t_2}{t_1}$, wo u die aus den Messungen von Kohlrausch bekannte Beweglichkeit des CNS^{-} bedeutet.

Die Beweglichkeit des Ferri- und Ferro-Ions.

Nach der obigen Methode ermittelt ergab sich für die Beweglichkeit des Fe^{++}-Ions 48, für die des Fe^{+++}-Ions 45, bei 18°; Hopfgartner[1]) hat ganz neuerdings aus den Überführungszahlen des Ferrichlorids in Salzsäure die Beweglichkeit des Fe^{+++} zu 42, Frau Stepaniczka-Marinkovic[2]) die des Fe^{++} zu 45 gefunden. Aus der Leitfähigkeit der $FeSO_4$-Lösung ergibt sich nach Szalágyi[3]) der Wert von 50 für das Ferroion und aus den Leitfähigkeiten konzentrierter Lösungen der Chloride bzw. Nitrate extrapoliert berechnet Heydweiller[4]) 46 für das Ferro-, 61 für das Ferri-Ion.

Aus den Messungen von Hopfgartner und Frau Stepaniczka, wie aus denen des Verfassers geht hervor, daß das Fe^{+++} keine größere Beweglichkeit als das Fe^{++}-Ion hat[5]).

Die Beweglichkeit des Manganations.

Das MnO_4^{--}-Ion ist nur in der Gegenwart von überschüssigem Alkali stabil, deshalb kann die Kohlrauschsche Methode in diesem Falle nicht angewandt werden; unsere direkte Methode leistet uns hier besonders gute Dienste[6]). Für die Beweglichkeit des MnO_4^{--} erhielten wir den Wert 68 (nahezu den der SO_4^{--}-Beweglichkeit), für die des MnO_4^- unter korrespondierenden Bedingungen 50. [Bredig[7]) schließt aus der Leitfähigkeit auf 51,2.] Aus der Überführungszahl[8]) des $KMnO_4$ berechnet sich 50,8. Wäre die Ladungsvergrößerung des Manganations mit keiner Teilchenvergrößerung verbunden, so hätte das MnO_4^{--} eine Beweglichkeit von rund 102, die vorhandene Differenz

---

1) Hopfgartner, Monatsh. f. Chemie 36, 151, 1915.

2) Stepaniczka-Marinkovic, Monatsh. f. Chemie **36**, 831, 1915.

3) Szalágyi, Diss. Budapest 1908, S. 45.

4) Heydweiller, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 281, 1915.

5) Versuche, die Beweglichkeit des Thalliions zu bestimmen, waren erfolglos. In salzsaurer Lösung des Thallichlorids zeigte sich überhaupt keine Wanderung thalliumenthaltender Träger, und auch in der salpetersauren Lösung von Thallinitrat waren nur wenige zur Kathode wandernde Ionen vorhanden.

6) Der Apparat wird mit $^1/_{10}$ n. $NaOH$ gefüllt, dann dem kathodischen Teil die gewünschte $KMnO_4$-Menge zugesetzt und durch Zusatz von einem Tropfen Alkohol zu K_2MnO_4 reduziert.

7) Bredig, Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 191, 1894.

8) Bein, Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 1, 1898.

von 34 ist eine Folge der mit der Ladungszunahme verbundenen Vergrößerung der Trägergröße[1]).

Die Beweglichkeit der Kaliumeisencyanionen.

Wir erhielten für die Beweglichkeit des $Fe(CN)_6^{---}$ 75, für die des $Fe(CN)_6^{----}$ 72. Jedenfalls ist auch hier die Ladungsvermehrung mit keiner Beweglichkeitsvergrößerung verbunden. Die Beweglichkeit von 75 (bei 18°) dürfte die größte Beweglichkeit sein, die ein höherwertiges Ion aufweist[2]). Diese Tatsache allein ist schon eine wichtige Stütze für die Kompensationstheorie, den klarsten Beweis jedoch liefert die Zusammenstellung der Tabelle 1. In dieser sind bis auf *H* und *OH* alle in den Landoltschen Tabellen[3]) enthaltenen anorganischen Ionen zusammengestellt, und es zeigt der Mittelwert der Beweglichkeiten[4]) der ein- und zweiwertigen Ionen denselben Wert.

Tabelle 1.

Einwertige Träger				Zweiwertige Träger		
Li	33,4	NH_4	64	*Mg*	45	
Na	43,5	JO_3	33,9	*Zn*	46	
F	46,6	ClO_3	55,0	*Cu*	46	
Ag	54,3	BrO_3	46	*Cd*	46	
K	64,6	JO_4	48	*Sr*	51	
Cl	65,5	ClO_4	64	*Ca*	51	
Tl	66,0	NO_3	61,7	*Ba*	55	
J	66,5			*Ra*	58	Mittelwert 55,7
Br	67,0	Mittelwert 56,4		*Pb*	61	
Rb	67,5			SO_4	68	
Cs	67			CrO_4	72	
CNS	56,6			CO_3	70	

1) Da die Beweglichkeit des Permanganations hinter der normalen Beweglichkeit von zirka 60 zurückbleibt, beträgt die Diffusionsgeschwindigkeit des Manganations nicht die Hälfte, sondern das 0,67 fache der des Permanganations. Vgl. dazu die Ausführungen über die Beweglichkeit organischer Ionen, S. 276.

2) Noyes und Falk (J. Americ. Chem. Soc. **34**, 479, 1912), berechnen für die Beweglichkeit des $Fe(CN)_6^{----}$ den höheren Wert von 95.

3) Landolt-Börnstein-Meyerhoffersche Tabellen. 4. Aufl., S. 1124. Die Daten beziehen sich auf 18°, bei höherer Temperatur werden die Unterschiede zwischen den einzelnen Beweglichkeiten bekanntlich geringer.

4) Wir finden in den Beweglichkeitstabellen die Angaben $^1/_2\,Ba = 55,5$

Die Überschreitung der normalen Ionengröße. — Der Fall großer organischer Ionen.

Unsere Theorie fordert einen Anteil der Lösungsmittelmoleküle am Aufbau der Ionen aufgelöster Elektrolyte; lösen wir Kaliumchlorid in viel Wasser auf, so werden das *K*- und *Cl*-Ion Wassermoleküle addieren, um zu der normalen Größe des einwertigen Ions zu gelangen; das *K* bzw. *Cl* bezeichnen wir als die Kerne der oben genannten Ladungsträger. Ist der Kern eines großen einwertigen organischen Trägers bereits größer als das normale einwertige Ion, so wird der Träger, auch wenn er auf die Aufnahme von Hydratwasser völlig verzichtet, eine anormal langsame Beweglichkeit aufweisen müssen.

In der Tat zeigt ein Vergleich der Beweglichkeiten der ungeladenen organischen Radikale (Ionenkerne) mit denen der einfach geladenen korrespondierenden Ionen, daß hier die Ladungsaufnahme mit keiner Volumvergrößerung verbunden ist. Wir betrachten zu diesem Zwecke die in der Abhandlung von G. Bredig[1]) enthaltenen reichhaltigen Daten über Ionenbeweglichkeiten. In der Tabelle 2 ist der Mittelwert der zwischen 46 und 300 schwankenden Äquivalentgewichte von 60 einwertigen organischen Kationen[2]) bzw. 54 Anionen, ferner der Mittelwert ihrer Beweglichkeiten (ϑ) enthalten, in Diffusionsgeschwindigkeiten nach der Formel[3]) $\vartheta = 0{,}0224\, u$ umgerechnet, wo u die in den üblichen Einheiten ausgedrückte Beweglichkeit bedeutet —, ferner die Diffusionsgeschwindigkeit der ungeladenen Kerne. Letztere Größe berechnet sich nach der zwar nur annähernd, aber innerhalb sehr weiter Grenzen gültigen Formel[4]) $D\sqrt{M} = \text{konst.}$; für den Wert der Konstante nehmen wir mit Öholm[5]) 7 an.

$^1/_2\, Zn = 46{,}7$ usw.; bei der Berechnung der Leitfähigkeit des betreffenden Elektrolyten (Leitfähigkeit „für Elektrizität") müssen diese Daten berücksichtigt werden, bei der Berechnung der Teilchenbeweglichkeit (Leitfähigkeit „für Materie") bedeutet dagegen 55,5 die Beweglichkeit von Ba^{++} und nicht etwa die halbe Beweglichkeit. Ausführliches über die Frage befindet sich bei R. Wegscheider, Monatsh. f. Chemie **23**, 604, 1902.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 191, 1894.

2) Nehmen wir den Mittelwert von allen 107 in der Zusammenstellung von Bredig enthaltenen Kationen, also auch die von Bredig als weniger zuverlässig bezeichneten Werte, so erhalten wir als mittleres Äquivalentgewicht 171, $\vartheta_1 = 0{,}68$ und $D_1 = 0{,}54$.

3) Nernst, Theoret. Chem., 7. Aufl., S. 400.

4) Euler, Wied. Ann. **63**, 273, 1897; Thovert, C. R. **133**, 1197, 1901; **134**, 564, 1902; R. O. Herzog, Biochem. Z. **11**, 172, 1908.

5) Öholm, Ber. des Nobel-Inst. **2**, Nr. 25, S. 55, 1912. — Zwischen

Tabelle 2.
Einwertige organische Ionen.

	Mittleres Äquivalentgewicht	Mittlere Diffusionsgeschwindigkeit des Ions ϑ_1 bei 18°	Mittlere Diffusionsgeschwindigkeit des Radikals D_1 bei 18°
Kation	118,5	0,74 cm^2 Tag^{-1}	0,65 cm^2 Tag^{-1}
Anion	137,6	0,63 „ „	0,60 „ „

Tabelle 3 enthält die Mittelwerte für sieben zweiwertige organische Kationen bzw. 28 Anionen.

Tabelle 3.
Zweiwertige organische Ionen

	Mittleres Äquivalentgewicht	Mittlere D.-G. des Ions ϑ_2 bei 18°	Mittlere D.-G. des Radikals D_2 bei 18°
Kation	90,6	0,68 cm^2 Tag^{-1}	0,74 cm^2 Tag^{-1}
Anion	160,4	0,54 „ „	0,55 „ „

Das normale zweiwertige Ion hat nach unserer Theorie den doppelten Durchmesser des normalen einwertigen Elektrizitätsträgers, entsprechend ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Radikalgröße die normale Ionengröße noch nicht erreicht hat, im ersteren Falle größer. In der Tat zeigen die organischen zweiwertigen Kationen (Tabelle 3) eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit[1]) — und so einen größeren Durchmesser —

der Masse des Teilchens und seiner Diffusionsgeschwindigkeit in Wasser ist kein unmittelbarer Zusammenhang zu erwarten (siehe S. 289); daß die obige empirische Beziehung dennoch gilt, findet ihre Erklärung in einer einfachen annähernden Beziehung zwischen Masse und Radius der meisten organischen Moleküle ($\sqrt{M}$ = prop. r), und dann in der bekannten Relation zwischen D.-G. und Radius. Daß in der Tabelle die Werte der Radikalbeweglichkeiten sogar geringer sind als die entsprechenden Ionenbeweglichkeiten, dürfte, von der nur annähernden Gültigkeit der Beziehung $D\sqrt{M}$ = konst. abgesehen, davon herrühren, daß die Radikale oft ein geringeres Volumen haben als die ihnen korrespondierenden gesättigten Verbindungen, und entsprechend in die obige Quadratwurzelbeziehung ein geringerer M-Wert einzusetzen wäre als der des Äquivalentgewichts.

1) Aus den in der Note 5 S. 276 erwähnten Gründen ist $\vartheta_1 - D_1$ statt null positiv, dem negativen Wert von $\vartheta_2 - D_2$ ist entsprechend eine um so größere Bedeutung zuzumessen.

als ihre Radikale, nämlich die Diffusionskonstante von 0,68 cm^2 Tag^{-1}, die wir als für das zweiwertige anorganische Ion charakteristisch festgestellt haben[1]).

Die Radikale der zweiwertigen organischen Anionen überschreiten bereits die normale Ionengröße ($D = 0{,}55$), so daß hier keine Vergrößerung des Trägers beim Auflösen eintritt.

Für dreiwertige organische Ionen gilt das für die zweiwertigen Gesagte in erhöhtem Maße. Die Versuchsdaten sind hier bereits sehr spärlich, und wegen der vielfachen Dissoziationsmöglichkeiten der hochwertigen Elektrolyte dürften sie auch weniger zuverläßlich sein. Wir sehen aber auch hier, daß ϑ stets kleiner als D ist; bei der Ψ-Akonitsäure bzw. der Zitronensäure z. B. ist $\vartheta = 0{,}46$ bzw. 0,49 und $D = 0{,}51$ bzw. 0,54. Für die Diffusionsgeschwindigkeit der normalen dreiwertigen anorganischen Ionen haben wir 0,46 festgestellt[2]).

Wenden wir unsere Aufmerksamkeit nunmehr der Beweglichkeit im elektrischen Felde zu — oben haben wir ja die „mechanische" Beweglichkeit (Diffusion) behandelt — so finden wir im Falle zweiwertiger normaler Kationen die normale Beweglichkeit von rund 60[3]); der durch die doppelte Radiusgröße hervorgerufene zweifache Reibungswiderstand wird nämlich durch die von der zweifachen Ladung herrührende doppelte Treibkraft kompensiert. Da bei fast allen einwertigen organischen Ionen die Ionradikale bereits anormal groß sind, so bleibt hier die Beweglichkeit hinter der normalen zurück und beträgt im Durchschnitt für Kationen 33, für Anionen 28.

Daß auch im Falle zweiwertiger Ionen anormal langsame Beweglichkeiten vorkommen können, zeigt der Fall der hochmolekularen Truxilsäure, deren Radikal aus Diffusionsdaten berechnet nur eine Beweglichkeit von 18,2 aufweist, das zweiwertige Ion die von 36,4, also gerade den doppelten Wert. Auch hier sehen wir, daß, wo der Ionenkern die normale Größe überschritten hat, auch die mehrfache Ladung keine Vergrößerung des Teilchens in der Lösung hervorruft. Auch der Fall des langsamsten bekannten Ions, der des einwertigen Akonitins $(O_{11}H_{44}C_{32}N)^+$, verdient Erwähnung; hier sind Beweglichkeit des Kernes

1) Hevesy, Physik. Zeitschr. 14, 1202, 1913.

2) Hevesy l. c.

3) Ausgedrückt in den üblichen Einheiten der Beweglichkeit, die mit $1{,}036 \times 10^{-5}$ multipliziert die in cm, sec^{-1}, $Volt^{-1}$ ausgedrückte absolute Beweglichkeit liefert.

und des Ions gleich, und es haben beide den außerordentlich geringen Wert von 13 bzw. 15[1]).

Wir können nach dem Gesagten die Beweglichkeit organischer Ionen, falls Molekulargewicht und Valenz bekannt sind, in erster Annäherung berechnen. Wegen den oft sehr großen Dimensionen organischer Ionen genügt jedoch keine der erwähnten Größen allein zur Berechnung.

Nachtrag.

Nach der Beendigung dieser Abhandlung ist eine umfassende Untersuchung von R. Lorenz und J. Posen[2]) über die Raumerfüllung und Beweglichkeit organischer Ionen erschienen. Gleichfalls von den Bredigschen Beweglichkeitsdaten ausgehend benutzten diese Verfasser einen von dem unsrigen (Anwendung der empirischen Formel $D\sqrt{M} =$ konst.) verschiedenen Weg, um die Beweglichkeit der Ionenradikale zu berechnen. Als untere Grenze der Raumerfüllung nahmen sie den Wert von van der Waals und D. Berthelot an, als obere Grenze den Lorenzschen, für die tetraedrische Packung gültigen, und berechneten dann unter Zuhilfenahme der Stokesschen Formel die Grenzwerte der Beweglichkeiten.

Wir haben in der Tabelle 4 (in Diffusionsgeschwindigkeit bei 18^0 umgerechnet) die Werte von Lorenz und Posen, ferner die eigenen Werte aufgenommen.

Da die experimentell gefundenen Beweglichkeiten der organischen einwertigen Kationen und Anionen sowie der zweiwertigen Kationen zwischen den beiden im voraus berechneten Grenzbeweglichkeiten liegen, folgern Lorenz und Posen, daß in allen diesen Fällen eine Hydratisierung durch eine geschlossene Wasserhülle von auch nur einer Molekulardicke nicht vorhanden sein kann.

---

1) Gelegentlich der Untersuchung der stufenweisen Dissoziation zweibasischer Säuren hat bereits R. Wegscheider (Monatsh. f. Chemie **23**, 611, 1902) bemerkt, daß man beim Vergleichen der Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Ionen mit denen der einwertigen Ionen von gleicher Atomzahl statt 2, 3, 4, 5 die Verhältnisse 1,78, 2,42, 2,86, 3,43 findet. Er suchte die Erklärung dieser Erscheinung darin, „daß infolge der Abstoßung gleichnamiger Ladungen das Volumen des Ions und hierdurch auch der Reibungswiderstand bei gleicher Atomzahl um so größer sind, je mehr Ladungen aufgenommen werden, ... daß man in roher Annäherung immerhin annehmen kann, daß die Wanderungsgeschwindigkeit zweiwertiger Ionen doppelt so groß ist als die der zugehörigen einwertigen Ionen."

2) R. Lorenz und J. Posen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **94**, 323, 1916.

Tabelle 4.

	Obere Grenze der Beweglichkeit nach Lorenz u. Posen in cm^2 Tag^{-1}	Untere Grenze der Beweglichkeit nach Lorenz u. Posen in cm^2 Tag^{-1}	Beweglichkeit des Ionenradikals nach der Formel $D\sqrt{M} = 7$ berechnet in cm^2 Tag^{-1}	Experimentell gefundene Ionenbeweglichkeit in cm^2 Tag^{-1}
Einwertige organische Kationen Mittelwert von 60 Daten	0,77	0,57	0,65	0,74
Einwertige organische Anionen Mittelwert von 37 Daten	0,90	0,63	0,62	0,65
Zweiwertige organische Kationen Mittelwert von 6 Daten	0,86	0,60	0,74	0,68
Zweiwertige organische Anionen Mittelwert von 77 Daten	0,90	0,63	0,55	0,54

Unsere Ergebnisse stützen die Resultate von Lorenz und Posen und sprechen auch dafür, daß die Ladungsaufnahme der allermeisten einwertigen organischen Ionen [1]) mit keiner Teilchenvergrößerung infolge Hydratisierung verbunden ist [2]); im Sinne unserer Theorie rührt das

1) Im Gegensatze dazu zeigen die meisten, d. h. die einfachen einwertigen anorganischen Ionen eine nicht unbeträchtliche Hydratation vergl. dazu auch Remy, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 467 und 529, 1915.

2) Ob die Teilchen eine — von der Ladungsaufnahme unabhängige — Hydratisierung erfahren, die einigen Zehntelteilchen ihres Durchmessers entspricht, können wir nicht entscheiden, denn der empirischen Formel $\sqrt{M}\,D =$ konst. liegen Diffusionsmessungen von Nichtelektrolyten in Wasser zugrunde, und sollte an diesen eine Wasserhülle von z. B. $^1/_5$ ihres Durchmessers haften, so würden sich die auf Grund dieser Formel berechneten

davon her, daß hier die Radikalgröße die normale Ionengröße bereits erreicht hat und daher keine Vergrößerungstendenz des Radikals vorhanden ist. Für zweiwertige Kationen, wo die Diffusionsgeschwindigkeit des Radikals 0,74 ist, verlangt unsere Theorie noch eine geringe Teilchenvergrößerung des Radikals beim Auflösen, die in der Tat vorhanden ist. Für zweiwertige Anionen wieder, wo die Radikalgröße ($D = 0{,}55$) die Normalgröße überschritten hat[1]), ist beim Auflösen keine Teilchenvergrößerung vorhanden; unsere Berechnung erlaubt in diesem Falle, wo die Gültigkeit der Lorenzschen aufhört, eine Entscheidung, die aber völlig im Sinne der Ergebnisse von Lorenz und Posen ausfällt.

Die Unterschreitung der normalen Ionengröße. — Der Fall geschmolzener Elektrolyte.

Im vorigen Kapitel haben wir den Fall kennen gelernt, wo die Radikale, welche gemeinsam mit dem Lösungsmittel die Flüssigkeitsionen aufbauen, größer sind als die normale Ionengröße. In solchen Fällen, zu denen die meisten einwertigen organischen Ionen gehören, wird stets eine anomal langsame Beweglichkeit beobachtet. Die typischen Salze sind bekanntlich bereits im festen Zustande dissoziiert, und ihre Ionen (welche die Kerne der Flüssigkeitsionen bilden) werden durch den Lösungsprozeß stets nur eine Vergrößerung und kaum eine Verminderung erfahren können.

In diesem Kapitel werden wir den Fall kennen lernen, wo der Ionenkern normale Dimensionen hat, die Anzahl der Träger jedoch so groß ist, daß die vorhandenen Lösungsmittelmoleküle nicht mehr ausreichen, um das normale Flüssigkeitsion aufzubauen, was eine anomal große Beweglichkeit zur Folge haben wird. Die anomal langsame Beweglichkeit war am ehesten bei den einwertigen Ionen zu erwarten, der entgegengesetzte Fall entsprechend bei den höherwertigen, an deren Aufbau das Lösungsmittel einen mit der Ladungszahl stets wachsenden Anteil hat.

Den Fall, wo die Zahl der Elektrizitätsträger in der Volumeinheit eine sehr große ist, stellen die geschmolzenen Elektrolyte dar. Be-

---

Radikalbeweglichkeiten gleichfalls auf solche infolge Hydratation etwas vergrößerte Radikale beziehen; auch die Lorenzschen Betrachtungen wären mit einer solchen Hydratation vereinbar.

1) In einzelnen Fällen, wie z. B. in dem des Anions der Oxalsäure, wo die Radikalgröße die normale Ionengröße noch nicht erreicht hat, ist auch hier die von der Theorie verlangte Kompensation vorhanden.

kanntlich sind die meisten geschmolzenen Salze vorzügliche Elektrizitätsleiter, und ihre Leitfähigkeit, deren elektrolytische Natur außer Zweifel steht[1]), übersteigt vielfach die der bestleitenden Schwefelsäure.

Sucht man, von der Annahme ausgehend, daß die Ionen im geschmolzenen Salze gleich groß sind, wie die korrespondierenden Ionen in wässeriger Lösung, und aus der Leitfähigkeit und Viskosität geschmolzener Salze[2]) deren Dissoziationsgrad zu berechnen, so erhält man z. B. für KNO_3 bei 350° 70 Proz., einen sehr hohen, immerhin nicht unmöglichen Wert. Anders wenn wir die Berechnung für das vorzüglich leitende Chlorblei ausführen; wir erhalten dann, eine Dissoziation nach dem Schema

$$PbCl_2 \rightarrow Pb^{++} + 2\,Cl^-$$

vorausgesetzt, das unmögliche Resultat einer 130 proz. Dissoziation.

Ähnliche Überlegungen haben auch R. Lorenz[3]) veranlaßt, neben der weitgehenden Dissoziation auch eine größere Beweglichkeit der Träger in solchen Gebilden anzunehmen, als unter korrespondierenden Umständen in wässerigen Lösungen vorhanden ist.

Bekanntlich versagen die üblichen Methoden der Bestimmung des Dissoziationsgrades im Falle geschmolzener Elektrolyte, wo das Salz sowohl die Träger wie die Lösungsmittelmoleküle liefert; die radiochemischen Methoden jedoch erlauben dieses Problem einer exakten Lösung zuzuführen; wir brauchen z. B. nur das Fortschreiten eines künstlich mit einem Bleiisotop versetzten, „indizierten", Chlorbleis im geschmolzenen inaktiven $PbCl_2$ zu verfolgen, um die Beweglichkeit oder Diffusionsgeschwindigkeit des Bleiions im geschmolzenen Chlorblei zu erhalten, die, mit den bekannten Leitfähigkeitsdaten kombiniert, den Dissoziationsgrad des Chlorbleis liefern wird.

Solche Versuche, welche die Ermittlung der Beweglichkeit der Bleiionen zum Ziele hatten, wurden im Wiener Institut für Radiumforschung in Angriff genommen, mußten jedoch aus äußeren Gründen unterbrochen werden; es gelang dagegen, die Diffusionsgeschwindigkeit[4]) des mit ThB indizierten Chlorbleis in inaktivem geschmolzenen $PbCl_2$ festzustellen, die sich bei 575° zu rund 1,7 cm^2 Tag^{-1} ergab[5]). Auf

1) Siehe R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, II. Halle a. S. 1905. S. 16.

2) Siehe z. B. R. Lorenz und F. Kaufler, Elektrochemie geschmolzener Salze. Leipzig 1909. S. 14.

3) Nernst-Festschrift S. 266, 1912.

4) Vgl. Nernst, Theoret. Chem., 7. Aufl., S. 405.

5) Diese Diffusion kann als eine im „Überschuß des Anions" stattfindende betrachtet werden. Vgl. Teil I, S. 428, Fußnote 3.

die Zähigkeit des Wassers und auf Zimmertemperatur umgerechnet, entspricht das rund gleichfalls 1,7 cm² Tag⁻¹, oder die Beweglichkeit des Pb^{++} beträgt rund 150[1]). Dieser Wert wird allerdings nur als die untere Grenze der Beweglichkeit betrachtet werden müssen, denn im geschmolzenen Chlorblei werden vermutlich auch partiell dissoziierte und ungespaltene Moleküle von geringerer Beweglichkeit vorhanden sein.

Aus dem beim Diffusionsversuch erhaltenen Wert geht bereits hervor, daß das Pb^{++} in geschmolzenem Bleichlorid merklich kleiner als im Wasser (Beweglichkeit = 60!) ist und sich etwa mit einer Geschwindigkeit bewegt, welche einem solchen Träger eigen wäre, der zwar mit doppelter Ladung versehen ist, der mit dieser verbundenen Teilchenvergrößerung infolge Anlagerung aber entgehen konnte.

A. H. W. Aten[2]) hat die Beweglichkeit des gelben CrO_4^{--}-Ions im farblosen geschmolzenen KNO_3 verfolgt und rund den Wert 70 erhalten; die Zähigkeitsunterschiede des Wassers und des KNO_3 berücksichtigt[3]), entspricht das einer Beweglichkeit von etwa 180; auch diese Messungen stehen mit den obigen Schlüssen in gutem Einklang.

Es gibt Schmelzen, denen kein Elektrolytcharakter zukommt, die praktisch undissoziiert sind, wie z. B. die geschmolzene Borsäure; in solchen aufgelöst wäre den Ionen geschmolzener Elektrolyte die Möglichkeit gegeben, die Normalgröße auszubauen, und entsprechend ist hier keine anomal große Beweglichkeit dieser Ionen zu erwarten[4]).

---

1) Sollte sich die Beweglichkeit des Bleiions in der Schmelze noch größer herausstellen, wofür bereits Andeutungen vorliegen, so spräche das dafür, daß der einwertige Normalträger in Wasser merklich größer als der Kern ist (das K^+- z. B. merklich größer als das K-Atom) und würde zur Klärung des auf S. 293 behandelten Problems beitragen. Näheres über diese Versuche erscheint demnächst in den Wien. Ber.

2) Nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung des Herrn Dr. A. H. W. Aten.

3) Stets unter der Voraussetzung, daß die Beweglichkeiten sich bei gleicher Teilchengröße umgekehrt proportional verhalten, wie die Zähigkeit der Medien. Vgl. dazu K. Arndt, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 811, 1907.

4) Von K. Arndt (Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 810, 1907) ist das Produkt aus der Leitfähigkeit und Zähigkeit des reinen geschmolzenen Elektrolyten $NaPO_3$ einerseits, verdünnten Lösungen des $NaPO_3$ im geschmolzenen B_2O_3 anderseits, bestimmt worden. Die bei 800° erhaltenen Zahlen könnten im obigen Sinne gedeutet werden, von 900° an sind die Produkte für das reine $NaPO_3$ und die 5proz. „Lösung" auf eine 100proz.

Ausgehend von der Anschauung, daß die Elektrizitätsträger in Flüssigkeiten bestrebt sind unter Zuhilfenahme der Lösungsmittelmoleküle eine ihrer Ladung entsprechende Größe anzunehmen, kommen wir zu dem Schluß, daß eine so weitgehende Dissoziation wie sie die geschmolzenen Elektrolyte aufweisen, naturgemäß eine anomal kleine Trägergröße und entsprechend eine anomal große Beweglichkeit mit sich ziehen muß; ein Ergebnis, das im wesentlichen sich mit den Folgerungen im Einklange befindet, zu welchen, von anderen Anschauungen ausgehend, R. Lorenz gelangt ist.

Der Zusammenhang zwischen der Größe und Hydratation der Ionen.

Unter Hydratationsgrad verstehen wir die Anzahl der Wassermoleküle, welche mit dem Ionkern wandern, welche Wassermenge je nach ihrem Kompressionsgrad ein verschiedenes Volumen einnehmen wird; man wird jedoch wenigstens qualitativ einen Parallelismus zwischen der Zahl und dem Volumen der Hydratmoleküle annehmen dürfen. Eine enge Beziehung muß ferner zwischen der Hydratation und der Kontraktion bestehen, welche beim Auflösen des die Ionen liefernden Elektrolyten auftritt; letztere kommt bekanntlich im wesentlichen durch die Kontraktion[1]) zustande, welche die Wassermoleküle in der Umgebung der einzelnen Elektrizitätsträger erfahren. Das so komprimierte Wasser bildet einen integrierenden Bestandteil des wässerigen Ions, dessen Dimensionen wir, da sie ja Funktionen der Temperatur, des Druckes und der Konzentration usw. sind, dynamisch aufzufassen haben[2]). Je mehr Wassermoleküle einer Kompression infolge der Trägerladung unter-

---

extrapoliert, gleich groß. Arndt ist eher geneigt, das Verhalten bei 900° als das normale zu betrachten.

1) Da die Moleküle in den festen Elektrolyten bekanntlich schon gespalten sind und die Schwingungsamplitude weniger als 15 Proz. des Atomabstandes ausmacht, dürfte die Volumänderung, welche das Salz beim Auflösen erleidet, hinter der des Wassers zurückbleiben. — Vgl. dazu Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Hamburg 1907. S. 98.

2) Der prinzipielle Unterschied in der Entstehung der Salzionen einerseits, der Säureionen anderseits, sticht sofort ins Auge: Die Salze sind bereits im festen Zustande in ihre Ionen gespalten, wogegen die Säuren erst durch die Wechselwirkung mit den Wassermolekülen in geladene Teilchen zerfallen. — Vgl. Werner, Neuere Anschauungen S. 72; Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chem. **61**, 307, 1907.

worfen werden, und je weitgehender diese Kompression ist, um so größer wird die durch die Auflösung bewirkte Kontraktion.

Da die mehrwertigen Träger, bis auf die, bei denen der Ionkern bereits große Dimensionen hat (z. B. Ionen großer organischer Moleküle), beträchtlich mehr Wasser zu ihrem Aufbau benötigen als die einwertigen, und dieses Wasser in mehr oder minder komprimiertem Zustande dem Lösungsmittel entnommen wird, sollte ein mehrwertiges Salz beim Auflösen in Wasser eine größere Kontraktion hervorrufen als ein einwertiges.

Diese Forderung unserer Theorie wird völlig bestätigt, wie es die Zahlen der Tabelle zeigen, die beträchtlich größer sind als die Kontraktion von zirka 12 ccm[1]), welche die Auflösung von einem Mol binärer Salze im Wasser begleitet.

Tabelle 5.

Substanz	Konzentration der Lösung in Mol Liter	Dissoziationsgrad	Kontraktion in ccm, die ein Mol. Substanz hervorruft
$CaCl_2$	$^1/_{20}$	76 Proz.	29
$SrCl_2$	$^1/_{20}$	71 „	30
$CoCl_2$	$^1/_8$	—	46
Na_2CO_3	$^1/_{446}$	—	48
$ZnSO_4$	$^2/_{1000}$	74 „	56
$MgSO_4$	$^1/_{1000}$	87 „	56
H_2SO_4	$^1/_{200}$	81 „	36
[HCl]	[$^1/_{100}$]	[96 „]	[10]!
$FeCl_3$	$^1/_8$	—	57

Die Zahlen sind nach der von Kohlrausch und Hallwachs[2]) gegebenen Formel:

$$F = \frac{M}{d_0} - 1000\,V\frac{d - d_0}{d_0}$$

berechnet unter Zugrundelegung der in den Landoltschen Tabellen enthaltenen Daten, wo M das Molekulargewicht, V die Anzahl Liter, in denen ein Molekül des Körpers gelöst ist, d_0 das spezifische Gewicht des Lösungsmittels, d das der Lösung, F das scheinbare Mole-

1) J. Traube, Ber. d. D. chem. Ges. 25, 2524, 1892; Drude und Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 79, 1894; Polowzow, Zeitschr. f. physik. Chem. 75, 514, 1911; Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 94, 1907.

2) Kohlrausch und Hallwachs, Wied. Ann. 53, 1894.

kularvolumen im Wasser bedeutet[1]). Unter Kontraktion, wird das Molekularvolumen im festen Zustande weniger F verstanden.

Bei der Dissoziation des $CaCl_2$ werden zwei Cl^-, bei der des $FeCl_3$ sogar drei Cl^- abgespalten, da aber die gesamte Kontraktion des K^+ und Cl^- nur 12 ccm ausmacht, wird das Ergebnis durch Anbringen der entsprechenden Korrektur von zirka 6 ccm pro Molekül Chlor nicht wesentlich beeinflußt.

Wir sahen, daß das Fe^{+++} trotz seiner dreifachen Ladung und kleinem Ionkern nur eine Beweglichkeit von 45 hat; die beträchtlichen Wassermengen, die erforderlich sind, um die Geschwindigkeit, welche die dreifache Ladung dem Ferriion zu erteilen bestrebt ist, zu kompensieren, finden wir bei den obigen Kontraktionsbetrachtungen wieder.

Sucht man nach quantitativen Beziehungen zwischen Kontraktion bei der Auflösung, der Ladungszahl, der Beweglichkeit des Ions und

1) Wir ziehen diese Rechenart den bei den binären Elektrolyten angewendeten vor, wo man die Kontraktion, die ein Molekül Elektrolyt hervorruft, aus der Formel $\frac{F_1 - F_2}{\alpha_2 - \alpha_1}$ berechnet, wo F_1 und F_2 die scheinbaren Molekül-Volumina bei zwei verschiedenen Salzkonzentrationen und α_1 und α_2 die entsprechenden Dissoziationsgrade bedeuten. Die undissoziierten Teile der meisten in der Tabelle enthaltenen Verbindungen sind nämlich in Wasser teilweise auch hydratisiert vorhanden (vgl. z. B. Riesenfeld und Milchsack, Zeitschr. f. anorg. Chem. **85**, 401, 1914) und rufen so gleichfalls eine Kontraktion hervor; parallel mit der Kontraktion infolge Dissoziation läuft dann eine Dilatation infolge Abgabe des von den Molekülen gebundenen Wassers und läßt die Kontraktion infolge von Ionisation zu klein erscheinen. Z. B. bezieht sich die berechnete Kontraktion beim Auflösen von $ZnSO_4$ auf eine Lösung, die 74 Proz. dissoziierte (Noyes und Falk, J. Amer. Chem. Soc. **34**, 474, 1912) und 26 Proz. undissoziierte Moleküle enthält, wogegen wir bei der Anwendung der Formel $\frac{F_1 - F_2}{\alpha_2 - \alpha_1}$ aus dem Dissoziationsintervall von 74—36 Proz. auf den Fall der völligen Dissoziation extrapolieren müßten. Auch die verschiedenen Dissoziationsmöglichkeiten höherwertiger Elektrolyte erschweren die Anwendung der letztgenannten Formel.

Der Vergleich der nach den zwei verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlen erlaubt Schlüsse auf die Kontraktion zu ziehen, welche die nicht dissoziierten Moleküle hervorrufen. Siehe auch Heydweiller, Zeitschr. f. phys. Chem. **70**, 130, 1910.

In diesem Zusammenhang verdient der Fall des $LiCl$ Erwähnung, es beträgt die Kontraktion bei der Auflösung dieses Salzes nur etwa 3 ccm pro Mol, wodurch die Ansicht nahe gelegt wird, daß die anomal geringe Beweglichkeit des Lithiumions nicht so sehr durch eine sehr große Zahl von anhaftenden Wassermolekülen bewirkt wird als durch eine anomal geringe Kontraktion der letzteren.

der Größe des Trägerkerns, so stößt man außer den bereits erwähnten[1]) auf die Schwierigkeit, daß auch die Molekularkräfte Kontraktionen hervorrufen können; so entsteht z. B. bei der Auflösung von einem Molekül Zucker in Wasser[2]) eine Kontraktion von 4 ccm.

Diese Wirkung der Nichtelektrolyte auf das Lösungsmittel tritt auch hervor, wenn man statt der Kontraktion beim Auflösen die Änderung des inneren Druckes, der den Lösungsprozeß in den allermeisten Fällen begleitet, ins Auge faßt. Wie Tammann[3]) gezeigt hat, verhalten sich Lösungen in vielen Beziehungen — z. B. betreffs ihrer Wärmeausdehnung — so wie das einem bestimmten höheren Druck unterworfene Lösungsmittel. Doch zeigt sich auch bei diesen Betrachtungen die größere Wirkung der Elektrolyte.

Elektrostatische Überlegungen fordern eine starke Druckvermehrung in der dielektrischen Umgebung geladener Teilchen und entsprechend eine beträchtliche Kontraktion des flüssigen Dielektrikums. Wie Drude und Nernst[4]) gezeigt haben, gelten diese Überlegungen auch für den Fall aufgelöster Ionen, wenn man das aus einem positiven und negativen Ion aufgebaute System als Kondensator betrachtet. Die Dilatation des Dielektrikums ruft eine Verminderung der D.-K. hervor, wodurch die Kapazität des Kondensators sinkt; nach bekannten thermodynamischen Prinzipien wird umgekehrt das Elektrisieren des Kondensators eine Änderung zur Folge haben, welche die Zunahme der Kapazität des Kondensators begünstigt; eine solche Änderung ist die Verdichtung des Dielektrikums.

Betrachten wir das Ion als eine Kugel von der Ladung „e", die in eine große Menge des Dielektrikums eintaucht, so ist die Feldstärke

---

1) Vgl. die Fußnote 1, S. 286.

2) Daß auch die Auflösung von Zucker in Wasser mit einer Kontraktion verbunden ist und die Aussage, daß auch die aufgelösten Zuckermoleküle sich vereint mit einer Anzahl von Wassermolekülen bewegen (vgl. Lenard, Heidelb. Ber. A. **28**, 19, 1914; auch Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 301, 1906; Washburn, dieses Jahrb. **5**, 493, 1908), dürften nur verschiedene Ausdrucksweisen desselben Tatbestandes sein; ebenso wie die Kontraktion, welche die Auflösung der meisten Nichtelektrolyte hervorruft, hinter der von Elektrolyten stark zurückbleibt, dürfte auch die Teilchenvergrößerung der Nichtelektrolyte beim Auflösen erheblich geringer als die insbesonders mehrwertigen Ionen sein.

3) Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Hamburg und Leipzig 1907.

4) Drude und Nernst l. c.

$F = \frac{e}{r^2 K}$, wo r die Entfernung vom Mittelpunkt des Ions bedeutet, und die Elektrostriktion = prop. F^2 = prop. $\left[\frac{e}{r^2}\right]^2$. Die Elektrostriktion nimmt also mit der vierten Potenz der Entfernung ab[1]. Es wird, nachdem r über eine gewisse Grenze gestiegen ist, die Elektrostriktion vernachlässigbar sein und vermutlich parallel damit die Anlagerung weiterer Wasserschichten an das Ion. Daß man diesen Vorgang dynamisch aufzufassen hat, haben wir bereits erwähnt.

Ferner soll die Elektrostriktion mit der Ladung des Ions eine sehr beträchtliche Zunahme erfahren — die Formel verlangt eine Zunahme mit dem Quadrat der Ladung —, die, wie es die Zahlen der Tabelle zeigen, ungefähr vorhanden ist[2]; zu dieser Forderung sind wir, ausgehend von unserem Kompensationssatz, gleichfalls gelangt. Der Zusammenhang zwischen der Erscheinung der Elektrostriktion und der Kompensation der Ladungsgröße wird dadurch nahe gelegt.

Über den Zusammenhang zwischen Reibungswiderstand und Radius der Ionen.

Es ist für die von uns behandelten Fragen von großer Wichtigkeit, zu entscheiden, welche Größen für die Beweglichkeit eines Ions in Wasser entscheidend sind. Wir wollen deshalb auf diese, im ersten Teile bereits kurz behandelte Frage nochmals eingehen:

Das Problem der Elektrizitätsträger, deren Größe klein im Vergleich zu ihrer mittleren freien Weglänge ist, etwa das der Gasionen bei nicht allzu großen Drucken, ist durch die von Lenard entwickelte Gleichung[3] gelöst. Diese lautet:

---

1) Da die Kompressibilität des Wassers mit abnehmendem Druck zunimmt, nimmt die Volumverminderung infolge der Elektrostriktion etwas langsamer als mit der vierten Potenz der Entfernung ab.

2) Diese wichtige Stütze der Elektrostriktionstheorie wurde stets übersehen. — Man unterscheidet öfters zwischen einer chemischen (Werner und andere) und einer physikalischen (Nernst, Riesenfeld und andere) Hydratationstheorie. Es handelt sich hier um keine widersprechenden, sondern um ergänzende Darstellungen; während die erstgenannte die verschiedenen Hydratverbindungen betrachtet, ohne zu untersuchen, wie weit diese in der Lösung zerfallen sind, betrachtet die letztere allein den resultierenden Vorgang der Anlagerung, ohne Rücksicht auf stöchiometrische Gesichtspunkte.

3) Lenard, Ann. d. Phys. **3**, 312, 1900; **40**, 402, 1913; ähnliche Gleichungen siehe auch bei J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **21**, 712, 1911; Lan-

$$u = \frac{eF}{D\pi s^2 W} \cdot \frac{1-\mu}{2\sqrt{\mu}} \text{ [1]},$$

wo e = Elementarladung,
F = Feldstärke,
D = Dichte des Mediums,
s = Radiensumme von Träger und Molekül,
W = mittlere ungeordnete Geschwindigkeit der Moleküle,
$\mu = \frac{M_t}{M_t + M}$; M_t = Masse des Trägers, M = Masse der Moleküle.

---

gevin, Ann. d. Chim. et Phys. (8) **5**, 245, 1905; K. Przibram, Physik. Zeitschr. **13**, 45, 1912.

1) Die Formel zeigt eine weitgehende Unabhängigkeit der Beweglichkeit von der Trägermasse, so lange sie nicht wesentlich kleiner ist als die Molekülmasse. Ein H_2-Molekül in einem Medium, dessen Moleküle die Masse 18 aufweisen, würde immerhin sich mit 1,7mal größerer Geschwindigkeit bewegen als ein Molekül mit der Masse 18 und dem Radius des H_2, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

Tabelle 6.

M_t	$\frac{1-\mu}{2\sqrt{\mu}}$
M	1,06
$\frac{M}{10}$	1,76
$\frac{M}{100}$	5,6
$10\,M$	1,00
$100\,M$	0,995

Diese Zahlen gelten für gasförmige Medien, die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Masse dürfte in Flüssigkeiten noch geringer sein; hier wird der Verlust an Beschleunigung innerhalb jeder freien Weglänge, welche mit größerer Trägermasse verbunden ist, noch weitgehender kompensiert durch die ebenfalls vorhandene größere Anhäufung der Geschwindigkeiten von Weglänge zu Weglänge. — Die Messungen von Hevesy und Paneth (Wien. Ber. **124**, 381, 1915) an galvanischen Ketten aus Bleiisotopen machen es wahrscheinlich, daß eine Massenänderung des Pb-Atoms von $^1/_2$ Proz., die mit keiner Radiusänderung verbunden ist (isotope Atome), einen geringeren Beweglichkeitsunterschied in Wasser hervorruft als $^1/_{100}$ Proz.; nach der obigen Berechnung beträgt der Unterschied weniger als $^1/_{1000}$ Proz. und wahrscheinlich wesentlich weniger.

Gleichfalls gelöst ist der andere Grenzfall, die Bewegung solcher Elektrizitätsträger, die mit ihrer Weglänge verglichen groß sind. Hier gilt die Stokessche Formel[1]):

$$u = \frac{eF}{6\pi\eta r}.$$

Bei der Untersuchung der Beweglichkeit elektrolytischer Ionen befinden wir uns im mittleren, theoretisch schwer zugänglichen Gebiete.

Die Weglänge elektrolytischer Ionen.

Im ersten Teile[2]) wurde bereits die Rieckesche Berechnung der Weglänge in Flüssigkeiten erwähnt, wie auch eine auf der Lindemannschen Theorie des Schmelzpunkts beruhende. Die kinetische, von G. Jäger[3]) entwickelte Theorie der Flüssigkeiten bietet einen weiteren Weg, zu dieser Größe zu gelangen, wie auch die Grüneisensche[4]) Theorie des einatomigen festen Körpers. Nach der letzteren beträgt, wenn die Atomkugeln tetraedisch, d. i. mit so wenig Zwischenräumen als ohne Deformation möglich ist, gruppiert sind

$$r_f = \sqrt{\frac{M_m}{4\sqrt{2}\,\sigma}},$$

wo M_m = die Masse des Atoms,
σ = das spezifische Gewicht des Metalls in der Nähe seines Schmelzpunktes.

Um aus r_f den Atomradius zu erhalten, muß die Amplitude in Rechnung gezogen, d. h. subtrahiert werden. Für den festen Zustand ist, kugelige Schwingungen angenommen[5]), das Verhältnis der Amplitude zum Atomabstand 0,07; bei der Berücksichtigung der mit dem Schmelzen verbundenen Volumvergrößerung läßt sich dann die „mittlere Weglänge" (λ) im flüssigen Zustande leicht berechnen. Die nach den

---

1) Eine der wesentlichsten Unterschiede zwischen den zwei Formeln ist der, daß in die erstere die zweite Potenz, in die letztere die erste Potenz des Radius eingeht. Einen Übergang zwischen den zwei Formeln erhält man folgendermaßen: Die erste Formel enthält auch die Molekulargeschwindigkeit W, die prop. $1/\sqrt{M}$ ist; statt $\sqrt{M}$ kann oft (siehe Seite 276) r betrachtet werden, wodurch nunmehr in der ersteren Formel gleichfalls nur die erste Potenz des Radius auftritt.

2) L. c. S. 422.

3) Die erste diesbezügliche Abhandlung erschien bereits im Jahre 1887, siehe ferner Wien. Ber. 96, 523, 1887; 102, 253, 1893; 111, 696, 1902.

4) Verhandl. d. Phys. Gesellsch. 13, 836, 1911.

5) Lenard, Heidelb. Ber. 17, 42, 1913.

verschiedenen Methoden erhaltenen Werte für die Atomradien (r) sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

	Hg			H_2O			
	Grün-eisen 1	Grün-eisen 2*)	Jäger		Jäger	Linde-mann	Riecke
r	$2{,}13 \times 10^{-8}$	$1{,}25 \times 10^{-8}$	$2{,}0 \times 10^{-8}$	$100 \frac{\lambda}{r}$	8	15	7
λ	$0{,}36 \times 10^{-8}$	$0{,}21 \times 10^{-8}$	$6{,}6 \times 10^{-8}$				
$100 \frac{\lambda}{r}$	17	17	30				

*) Bezieht sich im Gegensatze zu (1) auf kubische Gruppierung der Atome.

Es ist wohl klar, daß bei diesen Werten des Weglänge/Radius-Verhältnisses die Anwendung der Lenardschen Grenzformel nicht mehr statthaft ist[1]); sucht man nach der letzteren etwa den Radius des Stickstoffmoleküls aus dessen bekannter Diffusionskonstante in Wasser zu berechnen[2]), so erhalten wir den hohen Wert von $2{,}3 \times 10^{-7}$ cm, wogegen die Anwendung der Stokesschen Grenzformel $1{,}1 \times 10^{-8}$ cm liefert, einen Wert, der von dem gastheoretisch berechneten ($1{,}5 \times 10^{-8}$) nicht weit entfernt ist, und auch diese Differenz wird durch die Anwendung der Cunninghamschen Korrektion verringert, man erhält dann $r = 1{,}3 \times 10^{-8}$ cm.

Besonders überzeugend erscheint die Anwendbarkeit der Stokesschen Grenzformel auf unseren Fall in erster Annäherung, wenn man ausgehend von dem bekannten (direkt meßbaren) Radius eines großen Teilchens[3]), auf den eines Ions oder gleich großen Moleküls zu schließen

1) Vgl. auch Lenard, Ann. d. Phys. **37**, 257, 1912; Becker, Ann. d. Phys. **31**, 122, 1910, wo dieser Schluß bereits gezogen ist.

2) Es ist gestattet, statt der Wanderung im Felde die Diffusion gleich großer Teilchen unter der Einwirkung der Molekularkräfte zu betrachten, da ja die Nernstsche Theorie der Diffusion der Elektrolyte, welche dieses voraussetzt, durch die Erfahrung völlig bestätigt wird; dasselbe geht auch aus den Versuchen von Langevin (Recherches sur les gaz ionisés 1902, p. 30) und den Überlegungen von Becker (Ann. d. Phys. **31**, 122, 1910) hervor.

3) Der Einwand, daß der Teilchendurchmesser durch eine Wasseranlagerung wesentlich vergrößert wird, fällt bei sehr großen Teilchen fort, denn dazu wäre ja eine enorme Zahl von Wassermolekülen erforderlich.

versucht, wobei die Diffusionsgeschwindigkeit beider Teilchen als bekannt vorausgesetzt wird. So hat Brillouin die Diffusionsgeschwindigkeit von großen Gummigutteilchen ($r = 5,2 \times 10^{-5}$ cm) in Glyzerin bei 38,7° zu $D = 2,3 \times 10^{-11}$ cm² sec.$^{-1}$ bestimmt, die D.-G. des Zuckers bei derselben Temperatur und im selben Medium beträgt[1]) das 788-fache dieses Wertes, woraus sich für den Radius des Zuckermoleküls $5,8 \times 10^{-8}$ cm berechnet.

Aus der Erhöhung der Viskosität des Wassers durch Zuckerzusatz berechnet Einstein[2]) für den Wert des Zuckermolekül-Radius $4,9 \times 10^{-8}$ cm, und Lenard[3]), der das im Wasser aufgelöste Zuckermolekül als mit einer molekularen Schicht H_4O_2 umlagert betrachtet, 9×10^{-8} cm.

Die Übereinstimmung muß demnach als eine sehr befriedigende betrachtet werden, denn der Radius variiert bei der obigen Berechnung nahezu zwischen 1 und 1000 und schon eine geringe Abweichung von der Proportionalität $D = \text{prop.}\ 1/r$, geschweige eine quadratische Formel, müßte einen ganz beträchtlich verschiedenen Wert des Zuckermolekülradius ergeben.

Betrachten wir kleinere Teilchen, etwa das Stickstoffmolekül oder das Chlorion, so zeigt sich zwischen den auf Grund der Stokesschen Formel berechneten und auf Grund der kinetischen Gastheorie ermittelten Molekülradien eine zwar nicht erhebliche, doch deutliche Abweichung; sie liegt in der Richtung, daß der Reibungswiderstand schneller als die erste Potenz des Radius abnimmt. Die Tabelle 8 enthält[4]) auch die nach der Formel $D = \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi\eta r}$ berechneten Werte, welche Sutherland für solche Moleküle ableitet, die sehr klein gegenüber den Molekülen des Lösungsmittels sind; wie wir im Teil III sehen werden, führen ganz andere Überlegungen gleichfalls zu der letzteren Formel.

1) Berechnet aus der bekannten D.-G. des Zuckers in Wasser unter der Voraussetzung, daß die D.-G. sich umgekehrt verhalten, wie die Zähigkeiten der Media. Vergl. dazu Öholm, Ber. des Nobel-Inst. **2**, Nr. 26, S. 128, 1913.

2) Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 301, 1906.

3) Lenard, Heidelb. Ber. (A) **28**, 19, 1914.

4) Diese Tabelle ist dem Buche von The Svedberg, Die Existenz der Moleküle S. 68 entnommen, nur wurde für die D des Sauerstoffs der neuerlich von Johnson (J. Americ. Chem. Soc. **33**, 1027, 1911) gefundene Wert und in der Kolumne 1, für O_2 und N_2 der Sutherlandsche, für Cl_2 der Rankinesche Wert (Phil. Mag. **29**, 552 1915) eingesetzt.

Tabelle 8.

	Molekülarradius × 10^8		
	Aus der kinetischen Gastheorie	Nach der Formel: $D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6 \Pi \eta r}$	Nach der Formel: $D = \frac{RT}{N} \frac{1}{4 \Pi \eta r}$
Stickstoff . .	1,5	1,1	1,6
Sauerstoff . .	1,4	1,2	1,8
Kohlendioxyd	1,5	1,1	1,6
Chlor. . . .	1,6	1,2	1,8

Lenard[1]), der gleichfalls aus dem Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeit der im Wasser gelösten Ionen und Moleküle auf die Größe der ersteren zu schließen sucht, nimmt an, daß alle Moleküle in Wasser, also auch der aufgelöste Stickstoff, in komplexer Form (mit Wasser-Anlagerung) vorhanden sind. Die Lenardsche Ansicht ist durch so viele Zusammenhänge gestützt, daß sich an ihrer Richtigkeit wohl kaum zweifeln läßt, auch andere Erfahrungen der Theorie der Lösungen führen zu derselben Folgerung; vom reichen diesbezüglichen Material möchten wir nur zwei Fälle herausgreifen: 1. Die Diffusionskonstanten der in Wasser aufgelösten Nichtelektrolyte zeigen einen ähnlichen Temperaturkoeffizienten wie die der Ionen; letzterer wurde von Kohlrausch durch den hydratisierten Zustand der Ionen erklärt, erstere deutet Öholm[2]) gleichfalls durch Vorhandensein einer variablen Wasserhülle; aus der Zähigkeitsänderung, welche Wasser beim Auflösen von Kolloiden erleidet, ergibt sich nach Büchner[3]) eine Wasseranlagerung an den Kolloidteilchen, deren Ausdehnung in extremen Fällen das Eigenvolumen des Teilchens erreicht. Da jedoch der Reibungswiderstand der Teilchen in erster Annäherung der dritten Wurzel des Volumens proportional ist, wird die D.-G. des Teilchens durch eine solche Wasseraufnahme verhältnismäßig wenig beeinflußt; der Einfluß wird dadurch noch weiter verringert, daß ein Teil der Moleküle von ihrer Wasserhülle stets frei ist, daß es sich um ein dynamisches Gleichgewicht zwischen freien und angelagerten Molekülen handelt.

Die Schwierigkeit, eine sichere Aussage über die Teilchenvergrößerung infolge Auflösung zu machen, rührt davon her, daß weder das genaue Widerstandsgesetz bewegter Ionen bekannt ist, noch der

1) Lenard, Ann. d. Phys. **47**, 475, 1915.
2) Öholm, Ber. des Nobel-Inst. **2**, Nr. 25, S. 552, 1912.
3) Büchner, Amsterdam, Proc. **16**, 16, 1913. Vgl. auch Einstein l. c.

Durchmesser irgendeiner Molekülart in Wasser. Nach dem Gesagten dürfte jedoch die Vergrößerung, die etwa ein Stickstoffmolekül in Wasser erleidet, kaum mehr als das anderthalbfache und sicherlich nicht mehr als das zweifache des Teilchendurchmessers ausmachen [1]).

Es gibt auch einen direkten experimentellen Weg, die schwierige Frage des Betrags der Teilchenvergrößerung infolge Auflösung zu beantworten. Betrachten wir eine einatomige Flüssigkeit, z. B. Quecksilber, und bestimmen wir ihre Diffusionsgeschwindigkeit „in sich“ (die Geschwindigkeit der gegenseitigen Lagenänderung der Atome), etwa durch die fiktive Bezeichnung einzelner Atome und die Verfolgung ihrer Bewegung, so kann man aus der D.-G. und der bekannten Zähigkeit des Quecksilbers, da ja hier eine störende Komplexbildung nicht zu befürchten ist, auf die D.-G. schließen, welche einem Teilchen von der bekannten Größe eines *Hg*-Atoms in einem flüssigen Medium von der Zähigkeit 1 zukommt. Daraus ergibt sich dann der ideale Wert des Diffusionskoeffizienten des Stickstoffmoleküls im Wasser und der Unterschied zwischen dem experimentell gefundenen und dem idealen Diffusionskoeffizienten ist der Vergrößerung des Moleküls infolge Komplexbildung zuzuschreiben [2]).

Praktisch läßt sich die Ermittlung einer „Diffusion in sich“ im Falle des Quecksilbers nicht ausführen, wohl aber in dem des Bleies, wo die Beobachtung der Diffusion eines Bleiisotops in geschmolzenem Blei einen einfachen Weg bietet, um zu dem gewünschten Ziele zu gelangen [3]).

---

1) Der vom Verfasser früher, Teil I, S. 421, angenommene Wert von $1{,}5 \times 10^{-7}$ cm für den Radius des Stickstoffmoleküls in Wasser dürfte zu klein sein.

2) Dabei wird vorausgesetzt, daß die D.-G. sich umgekehrt verhalten als die Zähigkeiten der Medien und daß den Molekülen eine Kugelgestalt zukommt; eine etwaige Abweichung von der Kugelgestalt hätte eine Verminderung der D.-G. zur Folge.

3) Aus den von G. Meyer (Wied. Ann. **61**, 225 1897) und M. v. Wogan (Diss. Freiburg 1907 S. 30) ermittelten D.-G. des Bleies in *Hg* ergibt sich ein um etwa $^1/_2$ kleinerer Wert des Bleiion-Durchmessers, als sich unter der Annahme der Gleichheit des N_2-Moleküls im Gas- und Lösungszustand berechnet. Man könnte daraus folgern, daß der Radius des N_2-Moleküls beim Auflösen in Wasser eine mindesten $^1/_2$-fache Vergrößerung erleidet. Auch aus den Beweglichkeiten der Ionen hochdissoziierter geschmolzener Salze, wo ja die Möglichkeit einer weitgehenden Komplexbildung sehr beschränkt ist, ließen sich manche diesbezüglich wichtige Schlüsse ziehen. Vgl. S. 283.

Jedenfalls dürfte das typische einwertige Ion im Wasser kleiner sein als in Gasen. Nach der Lenardschen Theorie[1]) berechnet sich für ein Stickstoffion in Luft ein 4- bis 7-facher Molekülradius, nach Langevin und anderen[2]) ein 3- bis 4-facher; dagegen dürfte der Wert des Chlorions in Wasser kaum mehr als das zweifache des obigen Molekülradius betragen.

Soweit das spärlich vorhandene Versuchsmaterial Schlüsse zuläßt, stehen die nicht-elektrolytischen Elektrizitätsträger in Flüssigkeiten, die Ionen, die sich künstlich in Hexan und anderen Dielektrika etwa durch die Einwirkung ionisierender Agenzien erzeugen lassen, so in ihrer Größe wie auch in anderen Eigenschaften (Sättigungsstrom!) den Gasionen näher als die elektrolytischen Ionen. So bewegen sich die einwertigen Ionen des Hexans[3]) in einem Medium, dessen Zähigkeit $^1/_3$ der des Wassers beträgt, mit derselben Geschwindigkeit wie das Chlorion in Wasser, woraus sich für den Radius des Hexanions rund 6×10^{-8} cm berechnet; ein fast gleicher Wert ergibt sich für die Ionen des CCl_4 [4]).

Zusammenfassung.

1. Die Ermittlung der Beweglichkeit des Fe^{++} und Fe^{+++}, $FeCy_6^{---}$ und $FeCy_6^{----}$, MnO_4^{-} und MnO_4^{--} nach einer direkten Methode, ferner die Übersicht über alle vorhandenen Beweglichkeitsdaten stützt den vornehmlich aus der Betrachtung von Diffusionsdaten gezogenen Schluß, daß eine Ladungsvergrößerung eines Elektrizitätsträgers in Wasser stets eine Teilchenvergrößerung mit sich zieht; es bleibt in erster Annäherung e/r konstant.

2. Die Teilchenvergrößerung geschieht unter Zuhilfenahme des Lösungsmittels und der Anteil des letzteren am Aufbau des Ions ist um so größer, je kleiner der — im festen Zustand bereits vorhandene — Ionkern und je höher die Valenz des Ions ist.

3. Überschreitet die Größe des Ionkerns wie etwa im Falle der allermeisten einwertigen organischen Ionen bereits die normale Ionengröße — welcher die Beweglichkeit von ca. 60 entspricht — so

---

1) Lenard l. c.

2) Siehe Townsend, Electricity in Gases, Oxford 1915, S. 158.

3) Jaffe, Ann. d. Phys. 32, 160, 1910; van der Bijl, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15, 218, 1913; siehe auch Böhm-Wendt und v. Schweidler, Phys. Zeitschr. 10, 379, 1909, Szivessy und Schäffer, Ann. d. Phys. 35, 511, 1911.

4) van der Bijl, l. c. — Allerdings sind die Gasionen des Hexans auch größer als die Luftionen.

tritt der Anteil des Lösungsmittels am Aufbau des Ions völlig in den Hintergrund.

4. Ist die Konzentration der geladenen Teilchen so groß, daß die Anzahl der Lösungsmittel-Moleküle nicht mehr ausreicht, um die normale Ionengröße aufzubauen, wie bei — insbesondere höherwertigen — geschmolzenen Elektrolyten, so wird die Trägergröße zu klein ausfallen und die Ionen entsprechend eine anomal große Beweglichkeit aufweisen.

Die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit von radiochemisch indiziertem Bleichlorid in geschmolzenem Chlorblei zeigt, daß sich das Pb^{++} in geschmolzenem $PbCl_2$ mehr als doppelt so schnell als in Wasser — auf gleiche innere Reibung und Temperatur reduziert — bewegt.

Eine sehr weitgehende Dissoziation wie die des geschmolzenen Chlorbleies und anderer vorzüglich leitender geschmolzener Elektrolyte ist mit einer normalen Ionengröße und so auch mit einer normalen Ionenbeweglichkeit unvereinbar, womit die völlig bestätigte Ansicht von R. Lorenz, daß man aus der Beweglichkeit eines Ions im Wasser nicht auf die in seinem geschmolzenen Salz schließen darf, ihre Erklärung findet.

5. Die Auflösung mehrwertiger Elektrolyte in Wasser ist mit einer beträchtlich größeren Kontraktion verbunden, als die der einwertigen. Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Kompensation der Ladungsgröße und der Elektrostriktion der Ionen.

(Eingegangen 24. Mai 1916.)

Berichte.

Bericht über die Röntgenspektren der chemischen Elemente. (Experimentelle Methoden und Ergebnisse.)

Von **Manne Siegbahn.**

Mit 20 Figuren im Text und auf Tafel II—III.

und erregte Röntgenstrahlung. — 9. Praktische Folgerungen für den Betrieb der Röntgenspektralröhre. — 10. Unsere jetzigen Kenntnisse über die Röntgenspektren. — 11. Die γ-Strahlspektren der radioaktiven Elemente. — 12. Grenzen der röntgenspektroskopischen Methoden.

1. Literaturverzeichnis.

Zusammenfassende Berichte.

Barkla, Der Stand der Forschung über die sekundäre Röntgenstrahlung. Jahrb. d. Radioakt. und Elektronik **5**, 246, 1908. — v. Laue, Die Interferenzerscheinungen an Röntgenstrahlen, hervorgerufen durch das Raumgitter der Kristalle. Jahrb. d. Rad. **11**, 308, 1914. — W. L. Bragg, Die Reflexion der Röntgenstrahlen. Jahrb. d. Rad. **11**, 346, 1914.

Abhandlungen.

1. C. G. Barkla and G. H. Martyn, The photographic Effect of X-Rays and X-Ray spectra. Phil. Mag. (6) **25**, 296, 1913.
2. C. G. Barkla and G. H. Martyn, Interference of Röntgen Radiation. Proc. Phys. Soc., London **25**, 206, 1913.
3. J. Barnes, The High-Frequency Spectrum of Tungsten. Phil. Mag. (6) **30**, 368, 1915.
4. W. H. Bragg, The Reflexion of X-Rays (II). Proc. Roy. Soc. **89** A, 246, 1914.
5. W. H. Bragg, The Influence of the Constituents of the Crystal on the form of the spectrum in the X-Ray Spectrometer. Proc. Roy. Soc. **89** A, 430, 1914.
6. W. H. Bragg, The X-Ray spectra given by Crystals of Sulphur and Quartz. Proc. Roy. Soc. **89** A, 575, 1914.
7. W. H. Bragg and W. L. Bragg, The Reflection of X-Rays by Crystals. Proc. Roy. Soc. **88** A, 428, 1913.
8. De Broglie, Sur une nouveau procédé permettant d'obtenir la photographie des spectres de raies des rayons Röntgen. C. R. **157**, 924, 1913.
9. De Broglie, Über eine Methode die Spektra der Röntgenstrahlen zu photographieren. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1348, 1913.
10. De Broglie, Sur l'obtention des spectres des rayons de Röntgen par simple passage des rayons incidents au travers de feuilles minces. C. R. **158**, 333, 1914.
11. De Broglie, Sur la spectroscopie des rayons secondaires émis hors des tubes à rayons de Röntgen, et les spectres d'absorption. C. R. **158**, 1493, 1914.
12. De Broglie, Sur la spectroscopie des rayons de Röntgen. Journ. de Phys. (5) **4**, 101, 1914.
13. De Broglie, Sur les spectres des rayons de Röntgen, rayons émis par des anticatodes de cuivre, de fer, d'or. C. R. **158**, 623, 907, 1914.
14. De Broglie, Sur l'analyse spectrale directe par les rayons secondaires des rayons de Röntgen. C. R. **158**, 1785, 1914.
15. De Broglie, Bemerkung zu (24). C. R. **160**, 798, 1915.

16. De Broglie, Sur les radiations extrêmement pénétrantes appartenant à la série K du tungstène et sur les spectres de rayons X des métaux lourds. C. R. **161**, 596, 1916.
17. De Broglie und F. A. Lindemann, Einige Bemerkungen über Röntgenstrahlspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 195, 1914.
18. De Broglie et F. A. Lindemann, Observations fluoroscopiques par vision direct des spectres des rayons de Röntgen. C. R. **158**, 180, 1914.
19. De Broglie et F. A. Lindemann, Sur un nouveau procédé permettant d'obtenir très rapidement les spectres des rayons de Röntgen. C. R. **158**, 944, 1914.
20. De Broglie et F. A. Lindemann, Sur les spectres des rayons de Röntgen obtenus au moyen de lames de mica. Journ. de Phys. (5) **4**, 265, 1914.
21. Cabrera, The Spectrum of X-Rays. Nature oct. 1915.
22. W. Friedrich, Eine neue Interferenzerscheinung bei Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 317, 1913.
23. E. Friman, Untersuchungen über die Hochfrequenzspektra (L-Reihe) der Elemente. Diss. Lund 1916.
24. M. M. Glagolew, Sur le spectre des Rayons X secondaires homogènes. C. R. **160**, 709, 1915.
25. R. Glocker, Experimenteller Beitrag zur Interferenz der Röntgenstrahlen II. Phys. Zeitschr. **15**, 401, 1914.
26. W. S. Griton, The X-Ray-spectrum of Tungsten. Phys. Rev. **7**, 203, 1916.
27. J. Herweg, Über das Spektrum der Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 555, 1913.
28. J. Herweg, Über das Spektrum der Röntgenstrahlen. Zweite Mitteilung. Ein Spektrograph für Röntgenstrahlen; die Linien des Platins und Wolframs. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 73, 1914.
29. E. Hupka, Über den Durchgang von Röntgenstrahlen durch Metalle. Phys. Zeitschr. **14**, 623, 1913.
30. G. E. M. Jouncey, X-Ray spectra. Nature **93**, 214, 1914.
31. H. B. Keene, On the Transmission of X-Rays through Metals. Phil. Mag. (6) **26**, 712, 1913; Phys. Zeitschr. **14**, 903, 1913.
32. P. Knipping, Durchgang von Röntgenstrahlen durch Metalle. Bemerkung zur Veröffentlichung des Herrn Hupka. Phys. Zeitschr. **14**, 996, 1913.
33. Ivar Malmer, The High-Frequency Spectra of the Elements. Phil. Mag. (6) **28**, 787, 1914.
34. Ivar Malmer, Untersuchungen über die Hochfrequenz-Spektra der Elemente. Diss. Lund 1915.
35. H. G. J. Moseley, The High-Frequency Spectra of the Elements. Phil. Mag. (6) **26**, 1024, 1913.
36. H. G. J. Moseley, The High-Frequency Spectra of the Elements. Part. II. Phil. Mag. (6) **27**, 703, 1914.
37. H. G. J. Moseley and C. G. Darwin, The Reflexion of the X-Rays. Phil. Mag. (6) **26**, 210, 1913.

38. S. Nishikawa and S. Ono, Transmission of X-Rays through fibrous, lamellar and granular Substances. Proc. of Tokyo Math.-Phys. Soc. (2) 7, 131, 1913.
39. Nishikawa, On the spectrum of X-Rays obtained by means of lamellar or fibrous Substances. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. (2) 7, 296, 1914.
40. F. W. Rawlinson, A note on the X-Ray Spectrum of Nickel. Phil. Mag. (6) **28**, 274, 1914.
41. H. Rohmann, Ein Röntgenspektroskop. Phys. Zeitschr. **15**, 510, 1914.
42. H. Rohmann, Die Röntgenspektren einiger Metalle. Phys. Zeitschr. **15**, 715, 1914.
43. Rutherford and E. M. da C. Andrade, On the Wave-lengths of the soft γ-Rays from Radium B. Phil. Mag. (6) **27**, 854, 1914.
44. Rutherford and Andrade, The Spectrum of the penetrating γ-Rays from RaB and RaC. Phil. Mag. **28**, 263, 1914.
45. E. Rutherford and J. Barnes, Efficiency of Production of X-Rays from a Coolidge Tube. Phil. Mag. (6) **30**, 361, 1915.
46. E. Rutherford, J. Barnes and H. Richardson, Maximum Frequency of the X-Rays from a Coolidge Tube for Different Voltages. Phil. Mag. (6) **30**, 339, 1915.
47. Rutherford and H. Richardson, Analysis of the γ-Rays of the Thorium and Actinium Products. Phil. Mag. **26**, 937, 1913. [Untersucht nach der Absorptionsmethode, enthält eine Zusammenstellung der verschiedenen γ-Strahlungen.]
48. Manne Siegbahn, Untersuchungen über die Spektren der Röntgenstrahlen (Schwedisch). Arkiv för Mat., Astr. och Fysik 10, 1915.
49. M. Siegbahn, Über das primäre Hochfrequenzspektrum des Jods und des Tellurs. Verh. d. D. Phys. Ges. **18** 39, 1916.
50. M. Siegbahn, Ein neues Röntgenrohr für spektroskopische Zwecke. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 469, 1915.
51. M. Siegbahn, Über eine neue Serie (l-Reihe) in den Hochfrequenzspektren der Elemente. Verh. d. D. Phys. Ges. **18** 150, 1916.
52. M. Siegbahn, Sur l'existence d'un nouveau groupe de lignes (série M) dans les spectres de haute frequence. C. R. **161**, 787, 1916.
53. M. Siegbahn, Über eine weitere Reihe (M-Reihe) in den Hochfrequenzspektren der Elemente. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 278, 1916.
54. M. Siegbahn und E. Friman, Über die Hochfrequenzspektra der Elemente Gold bis Uran. Phys. Zeitschr. **17**, 17, 1916.
55. M. Siegbahn und E. Friman, Über die Hochfrequenzspektra der Elemente As—Rh. Ann. d. Phys. (4) **49**, 611, 1916.
56. M. Siegbahn und E. Friman, Über die Hochfrequenzspektra (L-Reihe) der Elemente Tantal bis Wismut. Ann. d. Phys. (4) **49**, 616, 1916.
57. M. Siegbahn und E. Friman, Über die Hochfrequenzspekta (L-Reihe) der Elemente Polonium, Radium, Thor und Uran. Phys. Zeitschr. **17**, 61, 1916.
58. M. Siegbahn und E. Friman, Über einen Vakuumspektrographen zur Aufnahme von Hochfrequenzspektra und eine mit denselben aus-

geführte vorläufige Untersuchung der seltenen Erden. Phys. Zeitschr. **17**, 176, 1916.
59. M. Siegbahn und W. Stenström, Über die Hochfrequenzspektra (*K*-Reihe) der Elemente *Cr* bis *Ge*. Phys. Zeitschr. **17**, 48, 1916.
60. M. Siegbahn and E. Friman, On the High-Frequency Spectra of the Elements Gold—Uranium. Phil. Mag. **31**, 403, 1916.
61. M. Siegbahn und W. Stenström, Die Röntgenspektren der Elemente *Na* bis *Cr*. Phys. Zeitschr. **15**, 1916.
62. E. Wagner, Experimenteller Beitrag zur Interferenz der Röntgenstrahlen, nach Versuchen gemeinsam mit R. Glocker. Phys. Zeitschr. **14**, 1232, 1913.
63. E. Wagner, Das Röntgenspektrum des Platins. Phys. Zeitschr. **16**, 30, 1915.
64. E. Wagner, Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen. I. Ann. d. Phys. (4) **46**, 868, 1915.
65. E. Wagner, Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen. II. Ber. d. k. Bayr. Akad. Math.-Phys. Kl. 31, 1916.
66. E. Wagner, Über vergleichende Raumgittermessungen an Steinsalz und Sylvin mittels homogener Röntgenstrahlen und über deren exakte Wellenlängenbestimmung. Ann. d. Phys. (4) **49**, 625, 1916.

2. Einleitung.

Die Grundlage der Röntgenspektroskopie bildet die folgende Tatsache: Fällt ein Röntgenstrahl von der Wellenlänge λ mit dem „Glanzwinkel“ φ auf eine Kristallfläche, die zugleich eine Atomebene ist, so wird dieser Strahl dann und nur dann von dieser Fläche reflektiert, wenn die Bedingung

$$n\lambda = 2d\sin\varphi \tag{1}$$

erfüllt ist. Hierin bedeutet d den Abstand zwischen den betreffenden Atomebenen, n ist eine kleine, ganze Zahl, die die Ordnung des Spektrums angibt. Der reflektierte und einfallende Strahl genügt im übrigen den bei gewöhnlicher optischer Reflexion gültigen Gesetzen.

Die Gleichung (1) gibt uns, wie sofort ersichtlich, ein Mittel zur Bestimmung der Röntgenwellenlängen, wenn d bekannt ist und φ experimentell ermittelt wird. Die Größe von d wurde zuerst von W. L. Bragg für Steinsalz angegeben (siehe hierüber den zusammenfassenden Bericht in diesem Jahrb. 1914 von W. L. Bragg). Moseley benutzte bei seinen grundlegenden Untersuchungen über die Röntgenspektra der Elemente den Wert[1]) $d = 2{,}814 \times 10^{-8}$ cm, welcher auch

---

1) Ob die Moseleysche Berechnung der Gitterkonstanten von dem von ihm benutzten Ferrocyankalium-Kristall in Übereinstimmung mit diesem Werte ist, scheint fraglich. Siehe (59).

seitdem im allgemeinen angewandt worden ist. Angesichts der Tatsache, daß die Werte von φ mit weit größerer Genauigkeit als d bestimmt werden können, scheint es zweckmäßig bei sämtlichen Wellenlängenbestimmungen von dem angegebenen Wert von d auszugehen, wie dies auch E. Wagner kürzlich vorgeschlagen hat.

3. Grundzüge der röntgenspektroskopischen Methoden.

Zur Untersuchung bzw. Registrierung der durch das Kristallgitter reflektierten Röntgenstrahlung kommt sowohl die Ionisationsmethode wie die photographische Methode zur Verwendung. Die erstere, welche im Anfang der Röntgenspektroskopie die größten Dienste leistete, wird wohl noch immer bei Intensitätsmessungen in Frage kommen. Für die

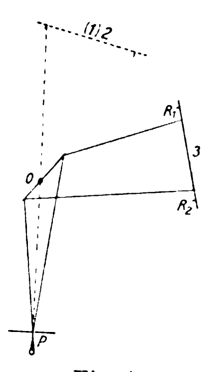


Fig. 1.

Bestimmung der Wellenlänge der Röntgenspektra aber ist die photographische — wenigstens bis jetzt — der Ionisations-Methode weit überlegen. Wir werden daher im Folgenden nur die Methoden näher erörtern, bei denen die photographische Registrierung[1]) benutzt wird.

Wie die Gleichung (1) lehrt, ist es zur Entwerfung eines Spektrums nötig, daß zu jedem λ ein passender Winkel φ vorhanden ist. Dies kann auf mehrere Weise erreicht werden. Moseley benutzte in seinen grundlegenden Arbeiten eine Anordnung, deren Prinzip aus Fig. 1 zu ersehen ist. Vom Strahlengeber (Spalt) P treffen die verschiedenen Strahlen unter allen Glanzwinkeln $\varphi_1 < \varphi < \varphi_2$ die Kristallfläche AB. Genügt eine Wellenlänge λ innerhalb dieser Grenzen der

1) Betreffend der Ionisationsmethode sei auf den erwähnten Bericht von Bragg hingewiesen.

Gl. 1, so erhält man in der diesbezüglichen Richtung einen reflektierten Strahl.

Ist der Kristall an einem Spektrometer derartig eingestellt, daß die Drehachse desselben durch die reflektierende Ebene geht, so läßt sich der zugehörige Winkel φ in folgender, von Moseley benutzter Methode bestimmen. Die Platte ist an den beweglichen Arm des Spektrometers montiert und zwar so, daß der Abstand zwischen Spalt und Kristall-Drehungsachse dem Abstand zwischen Drehungsachse und Platte gleich ist. Den Vorteil dieser zuerst von Bragg angegebenen Anordnung werden wir weiter unten besprechen. Es werden jetzt zuerst zwei Bezugslinien $R_1 R_2$ an der Platte aufgenommen, indem der Kristall gegen einen Spalt vertauscht wird, der ein (direktes) Strahlenbündel PO hindurchläßt. Der Winkelabstand $R_1 R_2$ wird bestimmt und ebenso der Drehungswinkel, um welchen die Platte zur Aufnahme der am Kristall reflektierten Strahlen gedreht werden muß.

Moseley gibt an, daß er mit seiner Anordnung Wellenlängen, die sich um 30 Proz. unterscheiden, mit derselben Stellung des Kristalls hat aufnehmen können. Seine Expositionszeiten sind im allgemeinen sehr kurz (etwa 5 Min. usf.), was dadurch ermöglicht wurde, daß der Spalt dicht an die Antikathode gebracht war. Zu einer ersten Orientierung im Spektrum scheint daher diese Methode sehr geeignet zu sein. Für eine genauere Ausmessung aber kommen einige Schwierigkeiten zur Geltung, die sich nicht leicht beseitigen lassen. Erstens gibt es keinen vollkommenen Kristall; die Erfahrung lehrt sogar, daß das verschiedene Reflexionsvermögen der verschiedenen Teile derselben Kristallfläche eine „weiße“ Strahlung als ein Linienspektrum erscheinen lassen kann (vgl. H. Seemann, Phys. Zeitschr. **15**, 794, 1914, und Ann. d. Phys. **49**, 479 1916). Jede Intensitätsvergleichung, aus welcher sonst wichtige Schlüsse über Gesetzmäßigkeiten im Spektrum gezogen werden können, wird daher nach dieser Aufnahmemethode unmöglich. Zweitens lassen sich die für die Winkelbestimmungen nötigen Daten nur schwierig mit hinreichender Genauigkeit ermitteln.

Für die Weiterentwicklung der Röntgenspektroskopie scheint das zuerst von M. de Broglie angegebene Verfahren mit rotierendem Kristall am besten geeignet. Wir werden daher im Folgenden diese Methode ausführlicher besprechen. Im Prinzip ist die Aufstellung nicht verschieden von der in Fig. 1 gegebenen; das Charakteristische der Methode liegt nur darin, daß der Kristall fortwährend über ein Winkelgebiet gedreht wird, das die zu untersuchenden Reflexionswinkel umfaßt. Um dabei aber nicht ganz verwaschene Linien zu erhalten, ist

es unbedingt nötig, daß die „Fokusbedingung“, wie unten gezeigt wird, erfüllt ist.

4. Die Drehkristallmethode.

Um die Vorteile dieser Methode hervortreten zu lassen, wollen wir zuerst die von Bragg erkannte fokussierende Wirkung eines Kristalls mit Hilfe der Fig. 2 erläutern. Die Kristallplatte hat die Stellung AA, die so gewählt ist, daß eine homogene Strahlung von der Wellenlänge λ in C nach der Gl. (1) reflektiert wird. O ist der Spalt, der ein schwach divergentes Strahlenbündel abblendet. Der reflektierte Strahl sei CB.

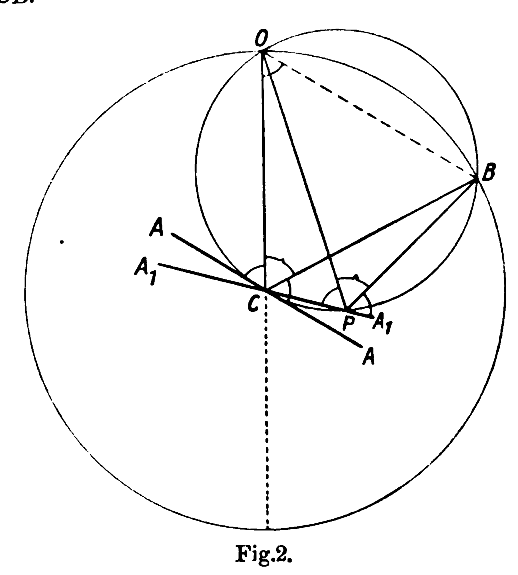


Fig.2.

Legen wir dann einen Kreis durch OCB, so ergibt sich, daß in einer anderen Lage $A_1 A_1$ des Kristalls, mit dem Schnittpunkte P am Kreise die Strahlen OP und PB die Bedingungen der Interferenzreflexion erfüllen, d. h. die Winkel OPC und BPA_1 sind einander gleich und ferner gleich OCA.

Also: Beim Drehen des Kristalls kommen verschiedene Teile der Fläche zur Wirkung; alle reflektierten Strahlen von der Wellenlänge λ treffen sich in B.

Für die Konstruktion von Spektrographen ist dieser Satz von Wichtigkeit. Es müssen Spalt und photographische Platte auf einem Kreise liegen, dessen Zentrum in der Drehachse des Kristalls liegt. Dies ist bei ebenen photographischen Platten zwar

nur für eine einzige Linie (oder eine einzige Wellenlänge) möglich; mit den praktisch verwandten sehr kleinen Öffnungswinkeln des Strahlenbündels ist aber die Fokussierung innerhalb eines verhältnismäßig großen Gebietes genügend gut.

Wäre die Reflexion ein reiner Oberflächeneffekt, so ist unmittelbar ersichtlich, daß die Linienbreite ($\delta\lambda$ klein vorausgesetzt) gleich der Spaltöffnung sein würde.

Die endliche Eindringungstiefe bedingt eine asymmetrische Energieverteilung in den Linien, die besonders bei härterer Strahlung stärker zur Geltung kommt. Diese Fragen sind von E. Wagner (66) eingehend studiert durch Photometrierung der erhaltenen Linien in verschiedenen Ordnungen. Bei $Pd\ K\alpha$-Linie und Steinsalz als Reflektor war die Eindringungstiefe von der Größenordnung 0,1 mm.

Über die Abbildung ist noch zu bemerken, daß beim Annähern der Antikathode (eines punktförmigen Brennfleckes) an den Spalt die Linien gekrümmt erscheinen. Auch diese Frage ist in der genannten Arbeit von Wagner erörtert. Allerdings können oft diese kleinen Abbildungsfehler durch Krümmungen im Kristall verdeckt werden.

5. Andere Methoden zur Aufnahme von Röntgenspektren.

Außer den genannten zwei Methoden, denen für die bisherige Entwicklung der Röntgenspektroskopie die größte Bedeutung zukommt, seien noch kurz einige andere Anordnungen besprochen.

Es ist da zuerst die Methode von Herweg (27,28) zu erwähnen, die mit der zuletzt beschriebenen eine gewisse Ähnlichkeit besitzt. In der Ausführung, wie sie für die von Herweg reproduzierten Spektrogramme in Anwendung kam, wurde der Spalt (0,3 mm breit) nahe an den Kristall gerückt, und der Kristall nebst Platte um eine Achse durch die Kristallebene hin und her gedreht. Die Linien waren — wie nach dem Obigen zu erwarten — sehr unscharf[1]).

Eine andere Anordnung, die den Vorteil bietet das ganze Spektrum gleichzeitig zu liefern, ist die gebogene Kristallplatte. Besonders

1) Kürzlich hat H. Seemann (Ann. d. Phys. **49**, 472, 1916) eine „spaltlose Methode" angegeben, bei der eine Schneide ganz nahe an die Kristallfläche gestellt wird. Der Spalt bildet somit hier die Schneide nebst der reflektierenden Ebene oder richtiger das Spiegelbild der Schneide in der jeweiligen Reflexionsebene. Gegen die Methode sind im übrigen dieselben Einwände zu erheben wie gegen den stillstehenden Kristall; besonders können Unregelmäßigkeiten im Kristall leicht zu Irrtümern (vgl. S. 302) Veranlassung geben, da bei abnehmendem Glanzwinkel immer neue Flächenstücke an der Reflexion sich beteiligen.

hat M. de Broglie nach diesem Verfahren sehr schöne Photogramme erhalten. Ebenso hat Rohmann damit einige Röntgenspektren aufgenommen, ohne jedoch Wellenlängen mitzuteilen. Eben in den Meßschwierigkeiten liegt wohl der Nachteil dieser Methode. Auch lagern sich die verschiedenen Ordnungen sehr stark übereinander (benutzt wurde bisher Glimmer mit einem Wert $2d$ gleich nahe 20), was besonders bei schwächeren Linien leicht zu Irrtümern betreffend der Ordnungszugehörigkeit Veranlassung geben kann. Dies zeigt am besten eine Mitteilung von W. S. Gorton (Phys. Rev. [2] 7, 334, 1916) wo, bei einer Aufnahme des Wolframspektrums nach dieser Methode, sämtliche Linien (mit Ausnahme von zwei) der ersten Ordnung zugeschrieben werden, während in Wirklichkeit die erste Ordnung untergedrückt ist und die Linien zweiter, dritter, vierter, fünfter Ordnung angehören. Um die Linien zu erklären, schreibt Gorton seiner Glimmerplatte vier verschiedene Gitterkonstanten zu.

Da die genannten Methoden bisher zu keiner brauchbaren Ausführungsform ausgearbeitet sind, ist eine nähere Erörterung derselben überflüssig.

Für ganz kurze Wellen, wie sie besonders bei den γ-Strahlungen der radioaktiven Substanzen vorkommen, ist eine von Rutherford (44) angegebene Methode sehr verwendbar. Da diese sehr kurzen Wellen auch sehr durchdringungsfähig sind, läßt Rutherford die von einer punkt- oder linienförmigen „Lichtquelle" kommenden Strahlen in den inneren Atomebenen einer senkrecht zu den Strahlen aufgestellten Steinsalzplatte reflektieren (Fig. 3). Ist bei BB eine Platte aufgestellt, und wird eine rein monochromatische Strahlung vorausgesetzt, so erhalten wir außer der allgemeinen Schwärzung durch durchgehende Strahlung teils zwei Reflexionslinien GG, teils auch zwei Absorptionslinien HH. Von der Strahlung in der Richtung LH ist ja ein Teil in Richtung nach G abgelenkt und der Rest daher schwächer als die naheliegenden Strahlen. Solche Photogramme sind auch von Rutherford erhalten worden. Wird die Platte in der Ebene AA angebracht, so erhalten wir offenbar nebst einer Schwärzung in der Mitte nur Absorptionslinien.

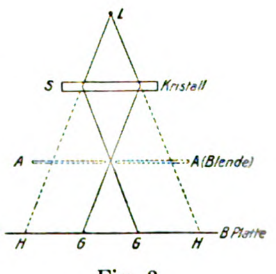


Fig. 3.

Für die spektroskopische Verwendung ist ein Abschirmen der Absorptionslinien (und damit der allgemeinen Schwärzung) durch Blenden

in der Ebene AA am besten. Man erhält dann auf der Platte nur die Reflexionslinien zusammen mit einer dunklen Linie in der Mitte, herrührend von direkten Strahlen.

6. Spektrographen.

Für seine unten zu besprechenden Messungen der K- und L-Reihe im Vakuum benutzte Moseley einen Spektrographen, der in Fig. 4 abgebildet ist. In einem Eisenkasten mit einem Durchmesser von 30 cm waren an Stahlkugeln drehbare Tische angeordnet. Die Kristalle ruhten an B, während die photographische Platte P an A mon-

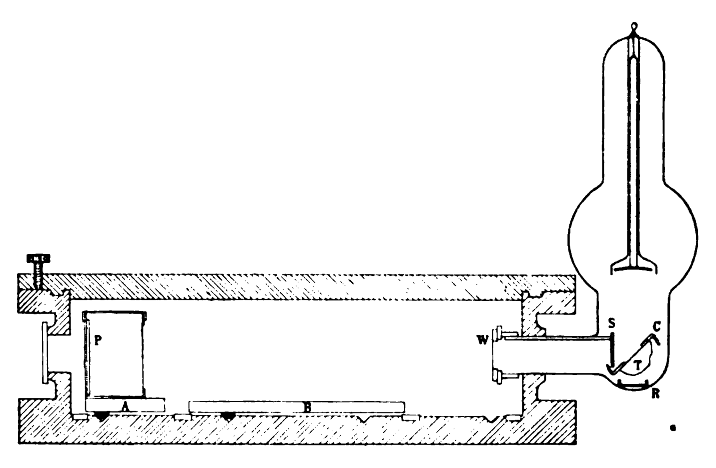


Fig. 4.

tiert war. Die Drehwinkel um die gemeinsame Achse konnten an zwei festen Kreisteilungen mit Nonien abgelesen werden. Der Spalt S stand dicht an der Antikathode T. Zur Abdichtung zwischen Hochvakuum und Vorvakuum diente ein Fenster W aus Goldschlägerhaut. Außerdem war es noch nötig, die photographische Platte vor direkter Bestrahlung (durch gewöhnliches Licht) mittels Papierdeckel zu schützen. Schwierigkeiten bereitete noch die am Kristall zerstreute Röntgenstrahlung.

Nach den im Paragraph 4 gegebenen Prinzipien ist schon eine größere Anzahl Spektrographen ausgeführt. M. de Broglie (15) montierte den Kristall an die Achse eines Uhrwerks, die mit einer Winkelgeschwindigkeit von 13° pro Stunde gedreht wurde. Seine Aufnahmen sind sehr gut. Anscheinend war die Fokusbedingung annähernd erfüllt, wovon aber in der Arbeit nichts erwähnt wird.

Besonders schöne und scharfe Spektren hat E. Wagner mit einem

nach ähnlichen Prinzipien gebauten Spektrographen erhalten unter Verwendung von technischen Röntgenröhren als Strahlengeber.

Ferner haben Malmer, Friman, Stenström und der Verfasser mit einem derartigen Spektrographen eine Reihe von Röntgenspektren untersucht.

Für die Spektroskopie der chemischen Elemente ist aber zu bemerken, daß nur ein geringer Teil der Spektren in Luft untersucht werden kann. So kann man z. B. in der K-Reihe bis etwa Cr, in der L-Reihe nur die schwersten Elemente bis zu den seltenen Erden in Luft studieren. Die M-Reihe läßt sich überhaupt nicht ohne Vakuum untersuchen.

Angesichts dieser Umstände scheint es am zweckmäßigsten, einen Spektrographen immer so eingerichtet zu haben, daß er, wenn erwünscht, evakuiert werden kann. Nach diesem Gesichtspunkte hat der Verfasser (zum Teil zusammen mit E. Friman) Spektrographen gebaut, die in bezug auf Schärfe der Linien sehr hohen Anforderungen genügen und zudem bei dem Arbeiten sehr bequem sind.

In dem Folgenden werde ich ein verbessertes Instrument beschreiben, das nach meinen Angaben von den Universitätsmechanikern Bruno & Hill in Lund gebaut wird. (Siehe Fig. 5a und b.)

In den Boden eines dickwandigen Messingkastens sind zentral zwei ineinander passende Konusse eingeschliffen. Der innere von diesen

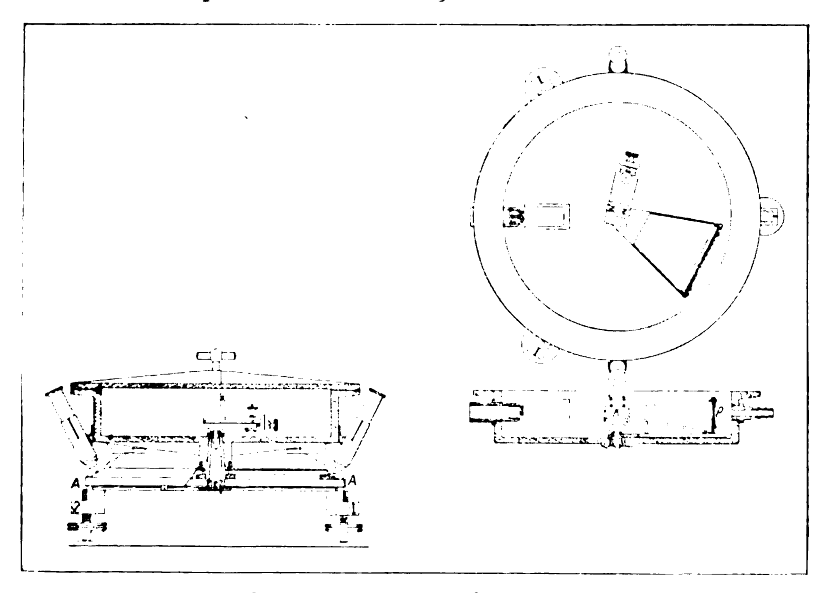


Fig. 5a. Vakuumspektrograph.

trägt einen verstellbaren Tisch für die Kristalle, während an den äußeren ein Arm für den Plattenhalter angebracht ist. Jeder Konus ist ferner für Winkelablesung eingerichtet, und zwar ist an den äußeren eine Kreisscheibe mit sehr genauer Teilung befestigt. Zur Ablesung dienen zwei diametral gegenüberstehende feste Mikroskope. An den inneren Konus sind 4 radiale Balken angeordnet, die mit Nonien versehen sind, welche an einer Gradierung am festen Schutzdeckel AA liegen.

Die Kreisscheibe für den Plattenhalter ist mikrometrisch drehbar (an der Figur nicht zu sehen) und kann in einer beliebigen Lage festgespannt werden. Bei der Aufnahme wird dagegen der innere Konus mitsamt dem Kristalltisch langsam über ein kleines Winkelgebiet hin und her gedreht.

Der Spalt (mit Goldrändern, Breite 0,1 mm) und die Platte befinden sich in demselben Abstand vom Zentrum. Da die einzige Verbindung zwischen dem Spektrographen und dem Röntgenrohr durch den Spalt vermittelt wird, ist die Abdichtung bei dieser Konstruktion leicht zu erzielen, ohne wesentliche Absorption herbeizuführen. Bei sehr weichen Strahlen wird einfach ein rotes Seidenpapier auf den Spalt aufgelegt. Die feinen Poren im Papier bieten zwar (bei Benutzung einer Molekular-Luftpumpe zum Röntgenrohr, Vorpumpe gleichzeitig zum Evakuieren des Spektrographen) hinreichenden Widerstand gegen den Luftstrom, lassen aber die Röntgenstrahlen beinahe ungeschwächt hindurch. Ein besonderer Lichtschutz ist überhaupt nicht nötig. Zum Schutz gegen fremde Röntgenstrahlung dienen Bleiblenden, teils unmittelbar vor und hinter dem Spalt, teils um den Plattenhalter.

Das Rohr wird mittels Pizein am Ansatzrohre des Spektrographen luftdicht angeschlossen. Siehe Tafel II, wo ein älteres Spektrographen-Modell dargestellt ist. Nachdem die Kristalle optisch so gut wie

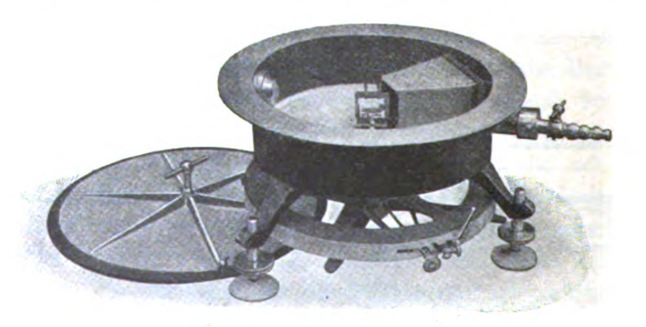
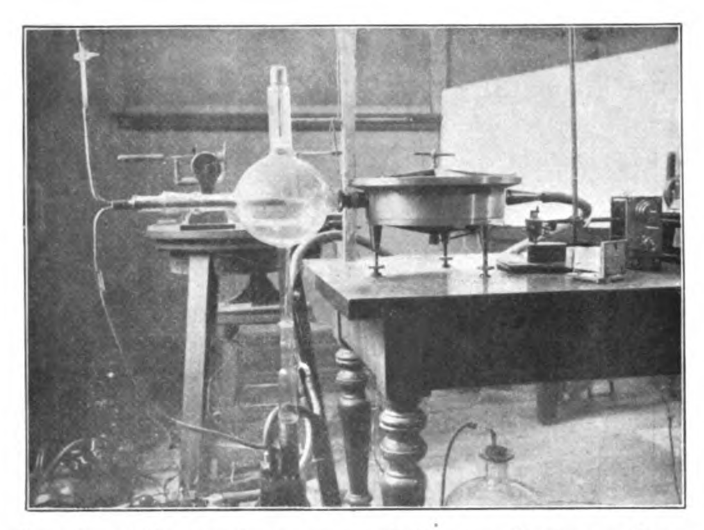
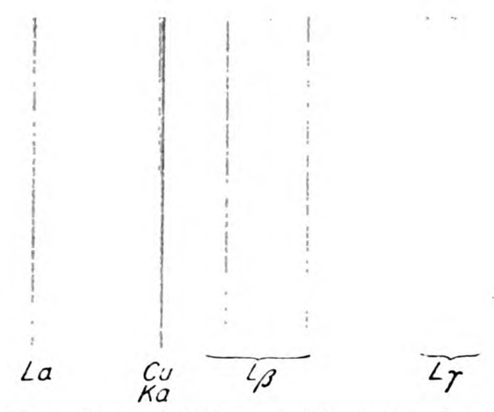


Fig. 5b.



Experimentelle Anordnung zur Aufnahme von Röntgenspektren mittels Vakuumspektrograph.



Die L-Reihe des Aldebaraniums mit Vakuumspektrograph aufgenommen. (Etwa 3-fache Vergrößerung.)



möglich einjustiert sind, wird, z. B. mit einer Silberkathode (bei Steinsalz, Kupfer bei Gips), auf eine Platte die reflektierte Strahlung zu jeder Seite (durch das Drehen der Kristalle um $180^0 - 2\varphi$) aufgenommen. Man überzeugt sich dann, daß die Linien parallel und scharf sind. Die Nullinie wird als Mittellinie zwischen den zwei Linien ermittelt.

Bei Wellenlängenbestimmungen kann entweder eine geritzte Marke an der Platte z. B. am Kassettenrand, zum Ausgangspunkt dienen oder noch besser die *Cu*-Linien aufgenommen und die Messung auf diese Linien bezogen werden.

Als Kristalle kommen für kürzere Wellen Steinsalz oder Kalkspat zur Verwendung. Der erstere von diesen ist der lichtstärkere. Gute Exemplare sind aber nicht leicht zu erhalten. Die besten, die ich probiert habe, waren aus Staßfurt-Steinsalz ausgesucht.

Kalkspat, dessen Gitterkonstante sehr wenig von dem des Steinsalzes abweicht, ist in schönen Exemplaren leicht zu finden.

Bei längeren Wellen benutzte ich bisher Gips, wobei die besten Spaltstücke von Brüx (Böhmen) erhalten wurden.

Die Untersuchung von anderen passenden Kristallen ist zurzeit im Gange.

7. Die Erzeugung der Röntgenspektren.

Die grundlegenden und umfassenden Arbeiten von Barkla haben gezeigt, daß ein Element bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen unter Umständen drei verschiedene Strahlarten emittieren kann. Erstens wird eine korpuskulare (β-)Strahlung ausgesandt, über deren Charakter bisher sehr wenig bekannt ist. Die beiden anderen Strahlarten sind von Wellennatur: die eine besitzt die Eigenschaften der einfallenden Röntgenstrahlung und muß daher als zerstreute Primärstrahlung betrachtet werden.

Die dritte Strahlengattung schließlich — mit der wir uns im folgenden beschäftigen sollen — ist von dem Charakter der einfallenden Strahlung vollkommen unabhängig. Vielmehr ist ihr Durchdringungsvermögen (oder Wellenlänge) ganz und gar vom emittierenden Elemente bestimmt. Die nähere Erforschung dieser letzten „charakteristischen" Strahlung (auch Fluoreszenz-Strahlung genannt) besonders durch Barkla und seine Mitarbeiter hat gezeigt, daß die Elemente im allgemeinen wenigstens zwei Gruppen von homogenen Strahlen mit stark verschiedenem Durchdringungsvermögen aussenden können, die wir als *K*- und *L*-Reihen bezeichnen.

Es wurde zuerst von Kaye nachgewiesen, daß die Elemente auch dann ihre charakteristische Röntgenstrahlung emittieren, wenn sie von

Kathodenstrahlen (von genügender Geschwindigkeit) getroffen werden, und zwar gibt die letztere Erregungsmethode weit kräftigere Strahlung als die frühere.

Es gelang schon frühzeitig, nachdem Laue den Weg zur Erkennung der Röntgenstrahlen als Wellen gezeigt hatte, diese charakteristische Strahlung als ein Linienspektrum des Elements mit besonders

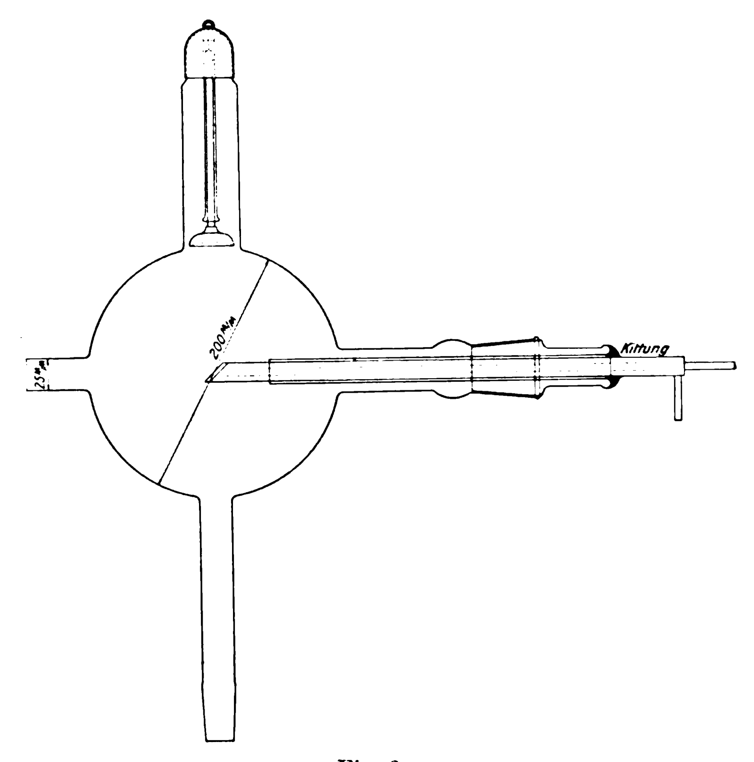


Fig. 6a.

kleinen Wellenlängen nachzuweisen. Die ersten Untersuchungen wurden aus leicht verständlichen Ursachen mit technischen Röntgenröhren ausgeführt, d. h. mit Antikathoden aus *Pt*. Die Spektra dieses Elements sind seitdem mehrfach untersucht worden. Wir werden diese Arbeiten später besprechen. — Die Elemente, welche als Antikathoden in gewöhnlichen technischen Röhren vorkommen, sind aber sehr begrenzt, und man ist daher zur Untersuchung der charakteristischen Strahlung darauf hingewiesen, die erforderlichen Röhren selbst herzustellen. Zu diesem

Zweck hatte Kaye bei seinen eben erwähnten Untersuchungen eine Rohranordnung konstruiert, bei welcher die zu untersuchenden Elemente an einen Schlitten montiert nacheinander den Kathodenstrahlen ausgesetzt werden konnten. Dasselbe Rohr ist auch von Moseley benutzt worden. Ebenso hat Rohmann in seiner früher erwähnten Arbeit sich eines Rohres mit vertauschbarer Antikathode bedient.

In der Fig. 6 a, b sind zwei Rohre dargestellt, die beim längeren Arbeiten im hiesigen Institut die besten Dienste geleistet haben. Sie

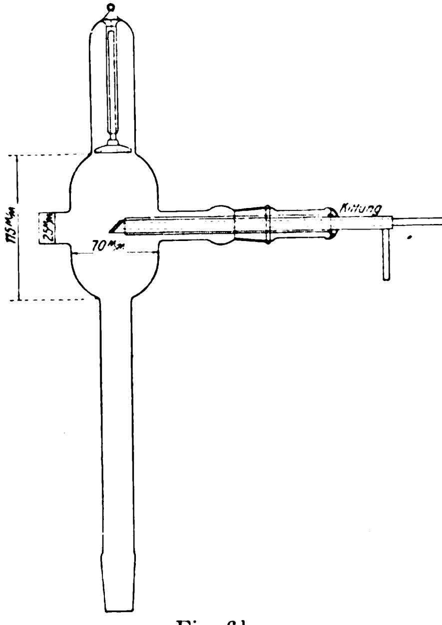


Fig. 6 b.

werden von Gundelach-Gehlberg[1]) hergestellt. Die Antikathode besteht aus einem Messingrohr, an dessen schräg abgeschnittenem Ende eine Kupferplatte[2]) mit Hartlot befestigt ist. Im Innern des Rohres ragt ein schmales Kühlrohr bis an die Kupferplatte heran.

1) Rohr nebst drei Schliffen zur Montage der Antikathode M. 37,50. Es empfiehlt sich zwei Rohre mit zusammen drei Schliffen zu beschaffen, da die Rohre nach allzu vielen Reinigungen nicht gut funktionieren.

2) Bei schwereren Elementen würde wohl eine Platte z. B. aus Silber oder Platin besser geeignet sein, da die in der Platte entstehende Strahlung auch zur Erregung der charakteristischen Strahlung des Stoffes dienen kann.

Die zu untersuchenden Stoffe werden in passender Weise an die Kupferplatte befestigt. Am besten ist selbstverständlich das Anlöten des Elementes, wenn dies ausführbar ist, oder auch ein direktes Anschmelzen wie bei Blei, Zinn, Thallium usw. Schwer schmelzbare Stoffe wie *Ir*, *Ta* usw., die nicht so gute Kühlung nötig haben, können in einfacher Weise aufgespannt werden. Am meisten ist man jedoch auf pulverförmige Verbindungen der Elemente hingewiesen. Ein Klebmittel irgendwelcher Art zu verwenden ist nicht anzuraten, da darin ein großer Teil der Kathodenstrahlen stecken bleibt. Die bestbewährte Methode ist die folgende. Mit einem Messer wird durch leichtes Aufschlagen mit einem Hammer eine Reihe von Ritzen in die Kupferplatte eingehauen, wobei das Messer in einen Winkel von etwa 45° angesetzt wird. Der Stoff wird dann an die geritzte Platte gerieben. Bei Befolgung dieser einfachen Vorschriften gelingt es schon mit ganz winzigen Mengen des Stoffes kräftige Spektra zu erzeugen.

Nachdem das Rohr eine Zeit gebraucht worden ist, besonders wenn leicht zerstäubende Stoffe verwandt sind, wird die Innenwand leitend, und das Rohr muß dann mit passenden Chemikalien gereinigt werden. Eben von diesem Gesichtspunkte aus besitzen die in Fig. 6a, b gezeichneten Rohre einen großen Vorzug. Besonders wenn härtere Strahlung, d. h. kurze Wellen, erregt werden soll, müssen die Rohre ganz sauber sein.

Für weiche Strahlen ist das Rohr Fig. 5b zu benutzen, wobei die Hohlkathode ihren geometrischen Mittelpunkt in oder sehr nahe an der Antikathode haben soll. Mit diesem Rohre kommt der Strahlungsgeber näher an den Spalt. Dies hat zwar eine leichte Krümmung zur Folge; es wird aber ein wesentlicher Intensitätsgewinn erzielt, der eben bei diesen leicht absorbierten Strahlungen von größter Bedeutung ist.

Außer dieser direkten Erregung der Röntgenspektren mittels Kathodenstrahlen ist auch die Sekundärstrahlungsmethode, wie sie zuerst zum Nachweis der charakteristischen Strahlung benutzt wurde, namentlich von de Broglie angewandt worden. Die Substanz wird hier einfach den Strahlen eines kräftigen Rohres ausgesetzt und direkt vor den Spalt des Spektroskops aufgestellt. Die Methode hat den wesentlichen Vorteil, daß man eine Pumpe entbehren kann und ebenso allen Schwierigkeiten entgeht, die beim Herstellen eines passenden Vakuums entstehen. Besonders bei Benutzung der neuen kräftigen Röhre von Lilienfeld und von Coolidge dürfte die Methode zu größerer Verwendung kommen können, da sie mit einmal aufgestellter Apparatur

ebenso einfach arbeitet wie ein gewöhnliches Spektroskop und dazu gar keine Substanz verbraucht. (Gewisse chemische Änderungen kommen immerhin bekanntlich bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen vor.)

Schließlich sei inbetreff der ersten der beiden angegebenen Methoden noch erwähnt, daß man an die Verwendung von Wehneltkathoden und Glühelektroden denken könnte. Solche Untersuchungen sind jetzt im Gange an dem hiesigen Institute. Über die bei technischen Röhren nach Coolidge benutzten Antikathodenmaterialien liegen schon jetzt Spektraluntersuchungen nach dieser Methode vor (siehe besonders de Broglie [16]).

8. Kathodenstrahlgeschwindigkeit und erregte Röntgenstrahlung.

Um die Betriebsbedingungen kennen zu lernen, die zur Erzeugung der Röntgenspektren innezuhalten sind, ist es nötig dem Emissionsvor-

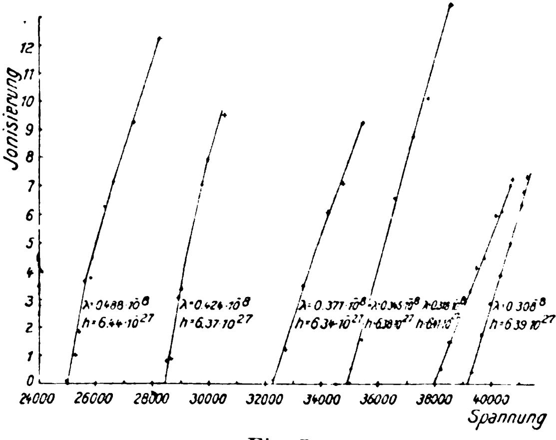


Fig. 7.

gang ein wenig näher zu treten und besonders nachzusehen, welche Spannungen an das Rohr anzulegen sind, um die charakteristische Strahlung hervorzurufen. In dieser Frage geben uns einige neue Untersuchungen von Duane und Hunt, von Hull und von Webster den besten Aufschluß. Duane und Hunt untersuchten, unter Benutzung eines Röntgenspektrometers mit Ionisationskammer nach Bragg, die auf einige bestimmte Wellenlängen entfallende Energie bei verschiedenen Betriebsspannungen des Röntgenrohres (Coolidge-Rohr). Sie fanden dabei (siehe Fig. 7), daß die Energie erst bei Überschreiten einer ganz

bestimmten Minimalspannung merklich wurde. Wie man an den Kurven bemerkt, waren die untersuchten Wellenlängen 0,488, 0,424; 0,571, 0,345, 0,318; 0,308 · 10^{-8} cm. Sie beziehen sich sämtlich auf die „weiße" Strahlung. (Die kurzwelligste charakteristische Strahlung des Wolframs, das als Antikathode diente, ist etwa 1,05 · 10^{-8} cm.) Die Minimalspannungen genügen sehr gut der Einsteinschen Beziehung

$$eV = h\nu,$$

und zwar erhält man als Wert von h in den verschiedenen Fällen 6,44; 6,37, 6,34, 6,38, 6,41, 6,39 · 10^{-27}, was mit dem auf anderem Wege bestimmten Wert von h gut übereinstimmt.

Die Energieverteilung an den verschiedenen Wellenlängen bei einer bestimmten Spannung zeigt die Fig. 8 an. Die Kurve ist selbstverständlich wegen der Absorption im Rohre und Luft deformiert; ihr allgemeiner Charakter dürfte jedoch der richtige sein.

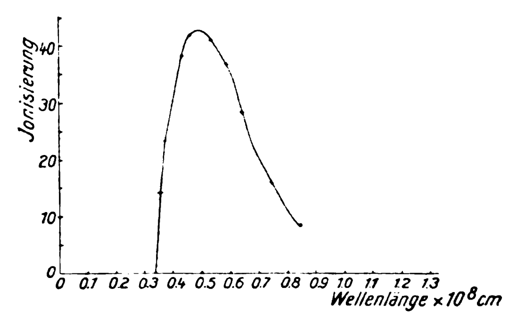


Fig. 8.

Unter Verwendung eines Coolidge-Rohres[1]) mit Rhodiumantikathode und einer Hochspannungsbatterie mit 20160 Zellen untersuchte Webster die Gesamtintensität innerhalb des Wellenlängenbereiches 0,610 bis 0,624 · 10^{-8} cm bei verschiedenen Spannungen am Rohre, d. h. bei verschiedenen Kathodenstrahlgeschwindigkeiten. Die Wellenlänge der charakteristischen Strahlung (K-Reihe α-Linien) liegt innerhalb der genannten Grenzen (0,615 und 0,620 · 10^{-8} cm bzw.). Der Versuch zeigte, daß erst bei einer Spannung von 20,05 K. V. die Intensität merklich zu werden begann. Dann stieg sie mit steigender Spannung ziemlich linear bis etwa 23,3 K.V., wo eine kräftigere Steigung eintrat, die von der jetzt erregten charakteristischen Rh-Strahlung herrührt. Der

1) Bei diesen Rohren werden Elektronen für die Kathodenstrahlung durch einen glühenden Wolframdraht erzeugt.

Verlauf ist aus Fig. 9 (aus Proc. of the Nat. Acad. of sciences 1916, Washington) zu sehen.

Der erste gerade Teil der Kurve rührt offenbar von der weißen Strahlung her. Inbetreff dieser stehen die Resultate in bester

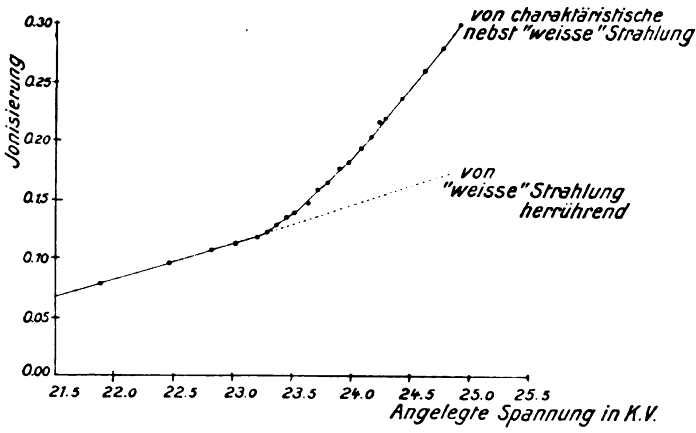


Fig. 9a.

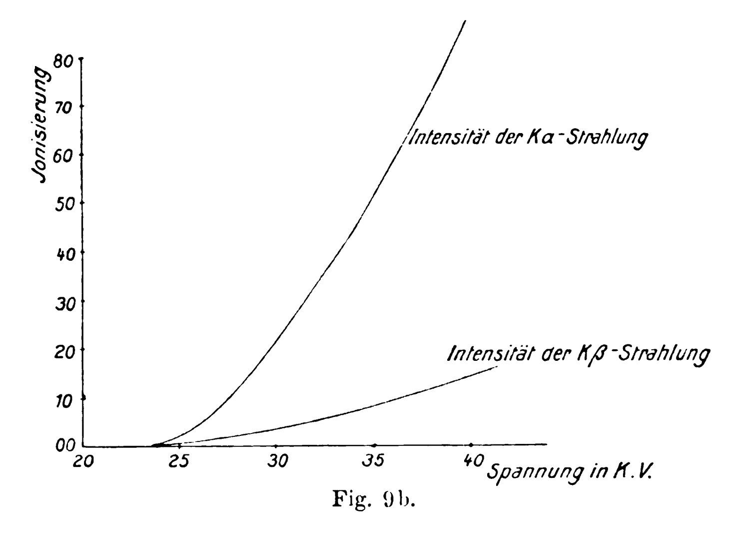


Fig. 9b.

Übereinstimmung mit den eben genannten Versuchen von Duane und Hunt und von Hull, die ergeben hatten, daß zur Erregung einer Strahlung (nicht charakteristischer) von der Frequenz ν eine Elektronengeschwindigkeit nötig ist, die aus der Gleichung

$$eV = h\nu \tag{2}$$

bestimmt ist, wo h das Wirkungsquantum von **Planck** bedeutet, e die Elementarladung und V die Voltgeschwindigkeit. Die charakteristische Strahlung aber wird erst dann erregt, wenn die Spannung etwas höher getrieben worden ist, und zwar muß

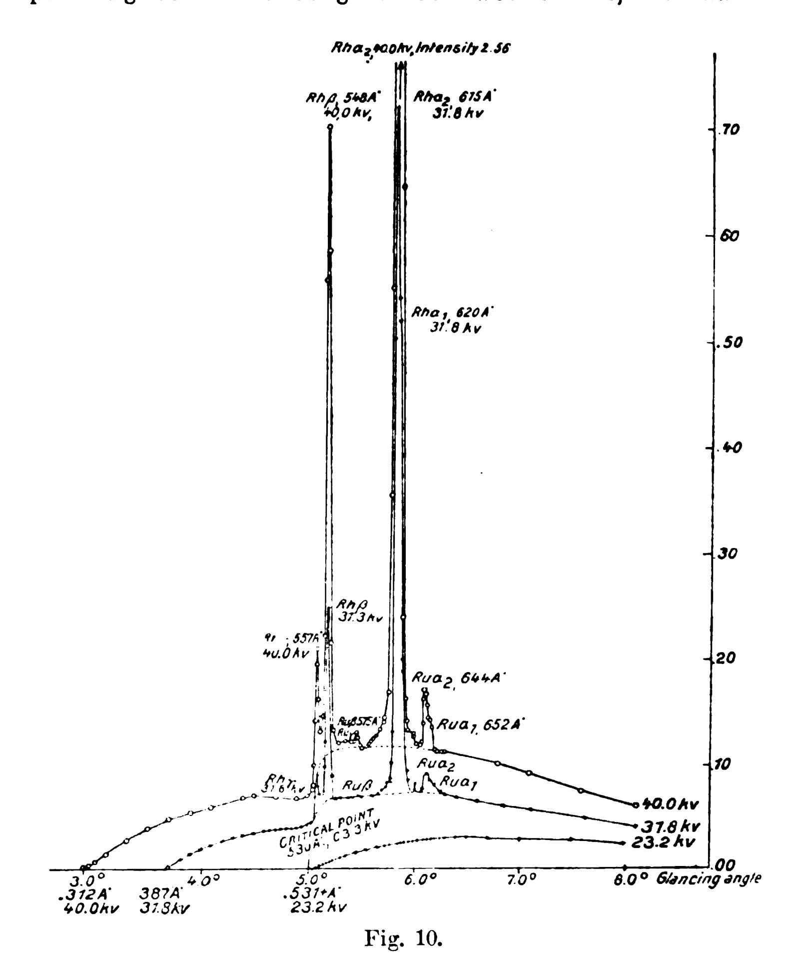


Fig. 10.

die nach der obigen Gleichung berechnete Frequenz höher sein als die höchste zur K-Reihe gehörige Frequenz (für die β_2-Linie). Ist dieser Punkt überschritten, so erscheinen sämtliche K-Linien und zwar immer in demselben Stärkeverhältnis.

Lehrreich sind auch die Untersuchungen von **Webster** über die

Verteilung der Intensität über die verschiedenen Frequenzen bei den drei Röhrenspannungen 23,2 K.V., 31,8 K.V., 40,4 K.V. (Fig. 10). Die erste Spannung liegt eben unter dem zur Erregung der charakteristischen Strahlung nötigen Wert (23,3 K.V.). Die Intensitätskurve zeigt im Gebiete dieser Wellenlängen keine Abweichungen von dem glatten Verlauf. Erst bei höheren Spannungen lagert sich die charakteristische Strahlung über das kontinuierliche Spektrum, gleichzeitig damit wird diese letzte Kurve bei den höheren Frequenzen herabgedrückt. Es scheint also, als ob die Kathodenstrahlung zuerst in Wellenstrahlung höherer Frequenz übergeht, um dann zum Teil in charakteristische Strahlung verwandelt zu werden.

Es ist von Interesse, die von Webster bestimmten Grenzfrequenzen mit den von E. Wagner (64) erhaltenen Absorptionsgrenzfrequenzen zu vergleichen. Nach Webster war es erforderlich, daß die Elektronen, um eine charakteristische Strahlung ($K\alpha$) hervorrufen zu können, eine Geschwindigkeit besaßen, die nach der Einsteinschen Formel bei *Rh* einer Wellenlänge von etwa

$$\lambda_{\min} = 0{,}531 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}$$

entspricht. In dem kontinuierlichen Spektrum wird auch wirklich diese Welle erregt. Anderseits hat Wagner gefunden, daß die Absorption in Elementen bei einer gewissen Grenze λ_A plötzlich zu einem weit kleineren Wert herunterspringt. Bei *Sn*, *Cd*, *Ag*, *Pd*, *Br* berechnet Wagner für das Verhältnis

$$\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_A}$$

die Werte 1,148, 1,145, 1,143, 1,136, 1,145 oder im Mittel 1,145. Für *Rh* mit $\lambda_\alpha = 0{,}618$ finden wir daher $\lambda_A = 0{,}540$. Die Übereinstimmung dieses Wertes mit dem früheren $\lambda_{\min}$ ist sehr gut, wenn wir bedenken, wie schwierig die genaue Feststellung der Grenzspannung ist.

9. Praktische Folgerungen für den Betrieb der Röntgenspektralröhre.

Aus den Darlegungen der vorigen Paragraphen ergeben sich leicht die zur Erregung der Röntgenspektren der verschiedenen Elemente nötigen Spannungen. Setzen wir in der Gleichung

$$eV = h\nu,\quad e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}\ \text{E.S.E.};\quad h = 6{,}52 \cdot 10^{-27}\ \text{Erg. sec},$$

so erhalten wir

$$V = \frac{12{,}3}{\lambda_{\text{Å.E.}}}\ \text{K.V.}$$

$\lambda_{\text{Å.E.}}$ die Wellenlänge der zu erzeugenden Strahlung ausgedrückt in

Ångströmschen Einheiten. Ist λÅ. E. die Wellenlänge einer charakteristischen Strahlung, so ist es nötig die Spannung mit einigen Prozenten zu erhöhen. In der folgenden Tabelle sind die etwaigen Mindestspannungen zusammengestellt, die für die *K*-Reihe einiger Elemente nötig sind.

	10^8 cm λ	*V* in K.V. Berechnet	*V* nach Whiddington Exp. gefunden
Al	8,4	1,7	1,2
Cr	2,3	6,2	7,3
Cu	1,5	9,5	11,1
Rh	0,6	23	30
W	0,2	72	95 [1])

Die in der zweiten Kolumne berechneten Spannungen entsprechen einer 15 Proz. kleineren Wellenlänge als der in der ersten angegebenen charakteristischen Wellenlänge. Die letzte Kolumne enthält zum Vergleich die experimentellen Werte von Whiddington. Sie sind im allgemeinen etwas größer — auch bei *Rh*, wo der von Webster experimentell sehr genau bestimmte Wert 23 K.V. ist — was wohl nicht verwundern wird, da das Einsetzen der charakteristischen Strahlung erst bei einer gewissen Intensität festgestellt werden kann.

Die Betriebsspannung des Rohres hängt aber nicht nur von der nötigen Minimalspannung ab. Bei gewöhnlichen Rohren hat man vielmehr darauf achtzugeben, daß die Kathodenstrahlen innerhalb eines engen Gebietes die Antikathode treffen, so daß wirklich die erregten Strahlen in das Spektroskop hineingelangen und zur Wirkung kommen können. Durch Änderung der Krümmung der Hohlkathode könnte zwar ein Optimum in jedem Falle erreicht werden. Da dies aber aus praktischen Gründen nicht gut ausführbar ist, hat man zweckmäßig zwei Rohre, eins für harte und eins für weiche Strahlen und variiert die Betriebsbedingungen nach der Härte der zu erzeugenden Strahlung. Die Grenzen, welche dabei innezuhalten sind, liegen ziemlich weit, wenn nur die Minimalspannung überschritten ist. Um sich über die Betriebsbedingungen zu orientieren empfiehlt es sich, das *K*-Spektrum (α_1 α_2-Linie) des Silbers einer okularen Untersuchung (mit Bariumplatincyanürschirm) einmal zu unterwerfen. Mit Steinsalz als Gitterkristall ist eine genügende Stärke dieser Linie leicht zu erhalten, um sogar in zweiter und dritter Ordnung gesehen werden zu können. Die Minimalspannung (und damit der Maximaldruck im Rohr) kommt sehr deutlich zum Vor-

1) Bei den eben erschienenen Wellenlängenbestimmungen bei *W* von de Broglie (16) wird *V* zu etwa 75 K.V. geschätzt.

schein. Mit den von Gundelach nach meinen Angaben hergestellten Rohren ist der Kathodenfleck bei dieser Spannung etwa millimetergroß. Übrigens hat man in diesem Falle die Verdünnung im Rohre so weit zu treiben, daß das Kathodenstrahlbündel eben nicht länger zu sehen ist.

Betreffend der elektrischen Anordnungen zum Betreiben des Rohres ist nur noch auf die Notwendigkeit eines wirksamen Gleichrichters zu verweisen. Bei meinen Untersuchungen benutzte ich im allgemeinen eine selbsthergestellte Vielfachfunkenstrecke (zehnfache) mit Spitzen gegen Platten.

10. Unsere jetzigen Kenntnisse über die Röntgenspektren.

Im April 1913 publizierten W. H. und W. L. Bragg (7) eine Untersuchung, in der zum erstenmal ein Röntgenspektrum nachgewiesen wurde. Unter Benutzung eines technischen Röntgenrohres mit Platinantikathode bestimmten die genannten Forscher die Intensität der unter verschiedenen Glanzwinkeln φ reflektierten Röntgenstrahlung. Sie fanden dabei, daß auf drei Winkel ($\varphi = 9{,}9^0$, $11{,}6^0$, $13{,}6^0$ bei Steinsalz als Reflektor) wesentlich größere Energie entfiel als auf die naheliegenden. Diese drei Intensitätsmaxima wiederholen sich bei 20^0, 23,4 und $27{,}6^0$, wie nach der Gleichung (1) für die Reflexion in zweiter Ordnung zu erwarten ist. Es wurde auch gezeigt, daß die genannten drei Maxima bei anderen Kristallen zu finden waren, selbstverständlich mit anderen Winkeln φ entsprechend einem anderen Wert von d in Gleichung (1). Da damit festgestellt war, daß die Maxima von der Platinantikathode stammten, lag die Vermutung nahe, daß diese aus drei homogenen Komponenten zusammengesetzte Strahlung mit der vorher so benannten charakteristischen L-Strahlung des Platins identisch sei. Absorptionsmessungen bestätigten dies. W. H. und W. L. Bragg bezeichneten die drei Komponenten mit A, B, C, wo A dem größten Winkel entspricht.

Bald nachher gelang es Moseley und Darwin, die mit empfindlicherer Apparatur arbeiteten, nachzuweisen, daß die beiden mit B und C bezeichneten Linien in zwei Komponenten zerlegt werden können. Die fünf bis jetzt gefundenen Linien werden mit α, β, γ, δ, ε bezeichnet, wo α mit A; β, γ mit B und δ, ε mit C identisch sind.

Diese Untersuchungen waren nach der Ionisationsmethode ausgeführt. Da diese in dem Bericht von Bragg in diesem Jahrbuche ausführlich besprochen ist, können wir dieselbe hier übergehen. W. H Bragg untersuchte noch nach dieser Methode Os, Ir und fand, daß auch diese Stoffe Spektren von demselben Charakter gaben, d. h. drei ausgezeichnete Wellenlängen A, B, C, die aber mit sinkendem Atomgewicht

nach längeren Wellen verschoben wurden. Ferner wurden *Pd*, *Rh*, *Cu* und *Ni* in derselben Weise untersucht; alle diese Elemente gaben je zwei Linien, die besonders bei *Pd* und *Rh* sehr deutlich waren.

Moseley wandte sich bei Fortführung seiner Untersuchungen der photographischen Methode zu und konnte bald über einige sehr bemerkenswerte Resultate berichten. Die in Dezember 1913 veröffentlichten Messungen betrafen die Elemente zwischen *Ca* und *Zn* im Mendelejeffschen Schema. Als Gitter diente ein Kristall aus Ferrocyankalium (Spaltungsfläche), dessen Gitterkonstante den früheren in Gemeinschaft mit C. G. Darwin ausgeführten Untersuchungen entnommen wurde (37) $d = 8{,}454 \cdot 10^{-8}$ cm. Die genannten Stoffe zeigten durchweg zwei Linien α, β, die sich ebenso wie bei *Os*, *Ir*, *Pt* mit steigendem Atomgewicht nach kürzeren Wellenlängen verschoben, und zwar gelang es Moseley (auf Grund theoretischer Erwägungen, die wohl jetzt nicht mehr aufrecht erhalten werden können: Siehe Nicholson, Phil. Mag. **27**, 562, 1914 und Bohr, Phil. Mag. **30**, 399, 1915) eine grundlegende Beziehung zu finden zwischen den Wellenlängen und der Ordnungszahl (N) des Elementes, wobei die Elemente, nach ihrem Atomgewicht geordnet von Wasserstoff (1) aufwärts numeriert werden. Es wurde gezeigt, daß für die α-Linie eine Beziehung von der Form

$$\sqrt{\frac{\nu}{{}^3/_4\,\nu_0}} = N - 1$$

besteht, wo $\nu = \frac{1}{\lambda}$ und ν_0 eine Konstante bedeutet. Diese Beziehung zeigte für die Gruppe *Ca* ($N = 20$) bis *Zn* ($N = 30$) eine vorzügliche Übereinstimmung. Die weiteren Untersuchungen haben gelehrt, daß die Beziehung über sämtliche bis jetzt untersuchte Elemente im großen und ganzen richtig ist, aber daß ein Korrektionsglied hinzugefügt werden muß. Für die praktische Spektroskopie ist der Wert dieser Beziehung nicht zu unterschätzen, nachdem es sich gezeigt hat, daß ähnliche Formeln für alle Reihen angenähert gelten und so eine etwaige Vorausberechnung der Lage einer gesuchten Linie möglich ist.

Gleichzeitig mit der letztgenannten Untersuchung arbeiteten auch Herweg und de Broglie mit photographischen Spektraluntersuchungen. Herweg zog aus seinen sehr unscharfen Photogrammen von *Pt* und *W* den fehlerhaften Schluß, daß die Wellenlängen dieser zwei Spektren dieselben waren. Die Verschiedenheit sollte nur in der Intensitätsverteilung liegen.

de Broglie veröffentlichte im Januar 1914 (nach einer vorläufigen Mitteilung im November 1913) einige sehr schöne Spektrogramme von

Pt und *W*, wobei technische Rohre mit Lindemannfenster verwandt wurden. Als Gitter diente Steinsalz, das, wie oben geschildert, mit konstanter Geschwindigkeit um eine Achse in der reflektierenden Ebene gedreht wurde. Abgesehen von zwei „Bändern", die wie Bragg und Verf. bemerkten, der Absorption des *Ag* und *Br* in der photographischen Platte zuzuschreiben seien, enthielten die Spektrogramme eine Anzahl von Linien, die in den folgenden Tabellen I und II zusammengestellt sind.

Tabelle I.

Röntgenspektrum des Platins nach de Broglie.

Platin	Glanzwinkel
1. stark	10° 3′
2. schwach	11° 29′
3. mittel	11° 44′
4. „	12° 1′
5. „	13° 0′
6. sehr stark	13° 46′
7. schwach	13° 57′
8. mittel	15° 44′
9. schwach	16° 11′
10. mittel	22° 11′
11. „ (2. Ordn.?)	28° 3′
12. „ (2. „)	29° 13
13. „	30° 46′

Von diesen Linien gehören ohne Zweifel die 4 letzten höheren Ordnungen an, bzw. sind in anderen Kristallebenen als 100 reflektiert. Wie ein Vergleich mit den Werten von Moseley und Darwin zeigt, sind die Messungen nicht besonders genau. Die letzteren hatten gefunden

M. u. D.	de Br.	Diff.
13° 31′	13° 46′	—15′
11° 28′	11° 44′	—16′
11° 17′	11° 29′	—12′
9° 47′	10° 3′	—16′
9° 29′		

Moseley und Darwin beanspruchen für ihre Werte eine Genauigkeit von etwa 1′. Ihre Messungen stehen auch in bester Übereinstimmung mit den neueren. In Anbetracht dessen, daß die Zuordnung der starken α-Linie zu der de Broglieschen Nr. 6 unzweifelhaft richtig ist und eine Differenz von —15′ gibt, dürften auch die übrigen richtig identifiziert sein. Weit besser scheinen die Messungen bei Wolfram zu sein, wie ein späterer Vergleich zeigen wird.

Tabelle II.

Wolfram:

1	stark	11° 14′
2	„	12° 44′
3	mittel	12° 55′
4	stark	13° 8′
5	„	15° 9′

In derselben Weise untersuchte de Broglie noch die Elemente *Cu*, *Fe*, *Au*.

Die systematischen Untersuchungen der Röntgenspektren von Element zu Element wurden von Moseley (36) fortgesetzt und führten zu einer vorzüglichen Aufklärung des ganzen Gebietes. In seiner zweiten Mitteilung gibt Moseley teils die Fortsetzung der zwei Komponenten der *K*-Reihe, teils auch vier Serien aus der *L*-Reihe von Zirkon bis Gold. Die Meßresultate sind in der folgenden Tabelle III zusammengestellt.

Außer den gemessenen Linien findet Moseley mehrere schwache Linien. Bemerkenswert ist eine Angabe über die Spektren der Elemente *Na* und *Mg*, die von ganz anderer Art sein sollten und somit die ersten Beispiele für die Abbrechung einer Reihe darstellen sollten. Dies hat sich bei ganz neuen Messungen vom Verf. zusammen mit N. Stenström nicht bestätigt. Vielmehr ist es uns gelungen, die Reihen auch bei diesen Elementen wiederzufinden (siehe die Tabelle V).

Wie früher erwähnt, gilt für eine Reihe mit guter Annäherung eine Beziehung von der Form

$$\sqrt{\nu} = a\,[N - N_0],$$

wo a und N_0 Konstanten sind $\nu = \frac{1}{\lambda}$ und N die Ordnungszahl des Elements ist. Aus seinen Messungen folgerte Moseley, daß zwischen Aluminium und Gold nur drei Plätze im periodischen System für noch unbekannte Elemente frei waren, und zwar die mit *N*-Werten 43,61 und 75 (zwischen *Mo* und *Ru*, *Nd* und *Sa*, *W* und *Os*). Die späteren Forschungen haben dies vollauf bestätigt.

Nach der Sekundärstrahlungsmethode untersuchte de Broglie eine Reihe von Substanzen, die in Tab. IV zusammengestellt sind. Diese Messungen beanspruchen aber keine größere Genauigkeit.

Ferner ist zu erwähnen, daß H. Rohmann unter Verwendung eines gebogenen Glimmerblattes die Spektra der Elemente *Ni*, *Cu*, *Zn*, *Mo*, *Ag*, *Pt*, *Au*, *Th* photographiert hat. Die erhaltenen Spektrogramme sind nicht näher behandelt worden. Ebensowenig sind Wellenlängen mitgeteilt. — Die große Gitterkonstante ($2\,d$ etwa 20) zusammen mit

Tabelle III.
Röntgenspektren der Elemente nach H. G. J. Moseley.

Nr.	Grundstoff	*K*-Reihe		*L*-Reihe			
		$\lambda_\alpha \cdot 10^8$ cm	$\lambda_\beta \cdot 10^8$ cm	$\lambda_\alpha \cdot 10^8$ cm	$\lambda_\beta \cdot 10^8$ cm	$\lambda_\varphi \cdot 10^8$ cm	$\lambda_\gamma \cdot 10^8$ cm
13	Aluminium .	8,364	7,912				
14	Silizium . . .	7,142	6,729				
17	Chlor	4,750					
19	Kalium. . . .	3,759	3,463				
20	Kalzium . . .	3,368	3,094				
22	Titan	2,758	2,524				
23	Vanadium . .	2,519	2,297				
24	Chrom	2,301	2,093				
25	Mangan . . .	2,111	1,918				
26	Eisen	1,946	1,765				
27	Kobalt	1,798	1,629				
28	Nickel	1,662	1,506				
29	Kupfer	1,549	1,402				
30	Zink	1,445	1,306				
39	Yttrium . . .	0,838	—				
40	Zirkon	0,794	—	6,091			
41	Niobium . . .	0,750	—	5,749	5,507		
42	Molybdän . .	0,721	—	5,423	5,187		
44	Ruthenium .	0,638	—	4,861	4,660		
45	Rhodium . . .	—	—	4,622			
46	Palladium . .	0,584	—	4,385	4,168	—	3,928
47	Silber	0,560	—	4,170			
50	Zinn	—	—	3,619			
51	Antimon . . .	—	—	3,458	3,245		
57	Lanthan . . .	—	—	2,676	2,471	2,424	2,313
58	Cerium	—	—	2,567	2,360	2,315	2,209
59	Praseodym .	—	—	2,471	2,265		
60	Neodym . . .	—	—	2,382	2,175		
62	Samarium . .	—	—	2,208	2,008	1,972	1,893
63	Europium . .	—	—	2,130	1,925	1,888	1,814
64	Gadolinium .	—	—	2,057	1,853	1,818	
66	Holmium . .	—	—	1,914	1,711		
68	Erbium. . . .	—	—	1,790	1,591	1,563	
73	Tantal	—	—	1,525	1,330	—	1,287
74	Wolfram . . .	—	—	1,486			
76	Osmium . . .	—	—	1,397	1,201	—	1,172
77	Iridium	—	—	1,354	1,155	—	1,138
78	Platin	—	—	1,316	1,121	—	1,104
79	Gold	—	—	1,287	1,092	—	1,078

Tabelle IV.

	φ_α (bei Steinsalz)	φ_β
As	12,6°	11,6°
Se	11,6°	
Br	10,7°	9,5°
Rb	9,6°	8,6°
Sr	8,9°	8,1°
Cd	5,4°	
I	4,5°	
Te	4,7°	
Cs	etwa 4°	
Ba	etwa 4°	
Hg	12,9°	10,7°
Tl	12,3°	10,5°
Pb	12,05°	10,0°
Bi	11,45°	9,4°
Th	9,7°	8,0°
U	9,5°	7,7°

dem Umstande, daß die Intensität der Spektren mit zunehmender Ordnung nicht gleichmäßig abnimmt, erschwert die Analyse solcher Spektrogramme wesentlich.

Die im Lunder physikalischen Institute von Malmer, Friman, Stenström und Verf. ausgeführten systematischen Wellenlängenbestimmungen nach der Drehkristallmethode erstrecken sich bis jetzt bei der *K*-Reihe über die Elemente *Na* ($N = 11$) bis *Nd* ($N = 60$); bei der *L*-Reihe von *Zn* ($N = 30$) bis *U* ($N = 92$). Ferner hat der Verf. noch eine dritte Reihe *M*-Reihe gefunden, die vorläufig bei einigen der höchsten Elemente bestimmt ist. Die Messungsergebnisse finden sich in den Tabellen V, VI und VII. Zur besseren Übersicht sind die verschiedenen *K*- und *L*-Reihen in graphische Tabellen (die *L*-Reihe ist der Doktor-Diss. des Herrn E. Friman entnommen) in Fig. 12 u. 13 zusammengestellt.

Nach diesen Untersuchungen ist das allgemeine Schema eines Röntgen-Spektrums von dem in Fig. 11 angegebenen Typus. Es besteht aus den drei ziemlich weit voneinander liegenden Gruppen *K*, *L* und *M*, dessen stärkste Linien in richtiger Skala für das Element Wolfram einge-

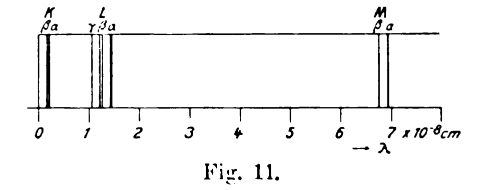


Fig. 11.

Tabelle V.

K-Reihe ($\lambda \cdot 10^8$ cm).

Nr.	β_2	β_1	α_4	$\alpha_3\alpha_4$ (nicht trennbar)	α_3	α_1	$\alpha_1\alpha_2$ (nicht trennbar)	α_2
11 *Na*	—	—	—	—	—	—	11,951	—
12 *Mg*	—	9,477	9,845	—	9,856	—	9,915	—
13 *Al*	—	7,986	8,300	—	8,310	—	8,360	—
14 *Si*	—	6,759	7,080	—	7,088	—	7,131	—
15 *P*	—	5,808	6,122	—	6,129	—	6,168	—
16 *S*	—	5,018	5,314	—	5,317	—	5,360	—
17 *Cl*	—	4,394	—	4,692	—	—	4,712	—
18 *Ar*	—	—	—	—	—	—	—	—
19 *K*	—	3,449	—	3,724	—	3,735	—	3,738
20 *Ca*	3,074	3,086	—	3,328	—	3,355	—	3,359
21 *Sc*	—	2,778	—	3,011	—	3,028	—	3,032
22 *Ti*	2,492	2,509	—	2,729	—	2,742	—	2,746
23 *Va*	—	2,281	—	—	—	2,498	—	2,502
24 *Cr*	2,069	2,079	—	—	—	2,284	—	2,288
25 *Mn*	1,892	1,902	—	—	—	2,093	—	2,097
26 *Fe*	1,736	1,748	—	—	—	1,928	—	1,932
27 *Co*	1,602	1,613	—	—	—	1,781	—	1,785
28 *Ni*	1,488	1,497	—	—	—	1,653	—	1,657
29 *Cu*	1,379	1,391	—	—	—	1,539	—	1,543
30 *Zn*	1,281	1,294	—	—	—	1,433	—	1,437
31 *Ga*	—	—	—	—	—	—	—	—
32 *Ge*	1,121	1,131	—	—	—	1,257	—	1,261
33 *As*	1,038	1,052	—	—	—	1,170	—	1,174
34 *Se*	—	0,993	—	—	—	1,104	—	1,109
35 *Br*	0,914	0,929	—	—	—	1,035	—	1,040
36 *Kr*	—	—	—	—	—	—	—	—
37 *Rb*	0,813	0,825	—	—	—	0,922	—	0,926
38 *Sr*	0,767	0,779	—	—	—	0,871	—	0,876
39 *Y*	0,733	0,746	—	—	—	0,835	—	0,840
40 *Zr*	—	0,705	—	—	—	0,788	—	0,793
41 *Nb*	0,657	0,669	—	—	—	0,749	—	0,754
42 *Mo*	—	0,633	—	—	—	0,710		0,714
43 —	—	—	—	—	—	—	—	—
44 *Ru*	—	0,574	—	—	—	0,645	—	—
45 *Rh*	0,537	0,547	—	—	—	0,615	—	0,619
46 *Pd*	—	0,521	—	—	—	0,586	—	0,590
47 *Ag*	0,491	0,501	—	—	—	0,562	—	0,567
48 *Cd*	—	0,479	—	—	—	0,538	—	0,543
49 *In*	0,440	0,453	—	—	—	0,510	—	0,515
50 *Sn*	—	0,432	—	—	—	0,487	—	0,490

Fortsetzung von Tabelle V.

K-Reihe ($\lambda \cdot 10^8$ cm).

Nr.	β_2	β_1	α_4	α_3		α_1		α_2
51 *Sb*	0,408	0,416	—	—	—	0,468	—	0,472
52 *Te*	—	0,404	—	—	—	0,456	—	—
53 J	—	0,388	—	—	—	0,437	—	—
54 *X*	—	—	—	—	—	—	—	—
55 *Cs*	—	0,352	—	—	—	0,398	—	0,402
56 *Ba*	—	0,343	—	—	—	0,388	—	0,393
57 *La*	—	0,329	—	—	—	0,372	—	0,376
58 *Ce*	—	0,314	—	—	—	0,355	—	0,360
59 *Pr*	—	0,301	—	—	—	0,342	—	0,347
60 *Nd*	—	0,292	—	—	—	0,330	—	0,335

tragen sind. Die *M*-Linien sind dabei durch Extrapolation gefunden, da sie bisher nicht experimentell bestimmt sind.

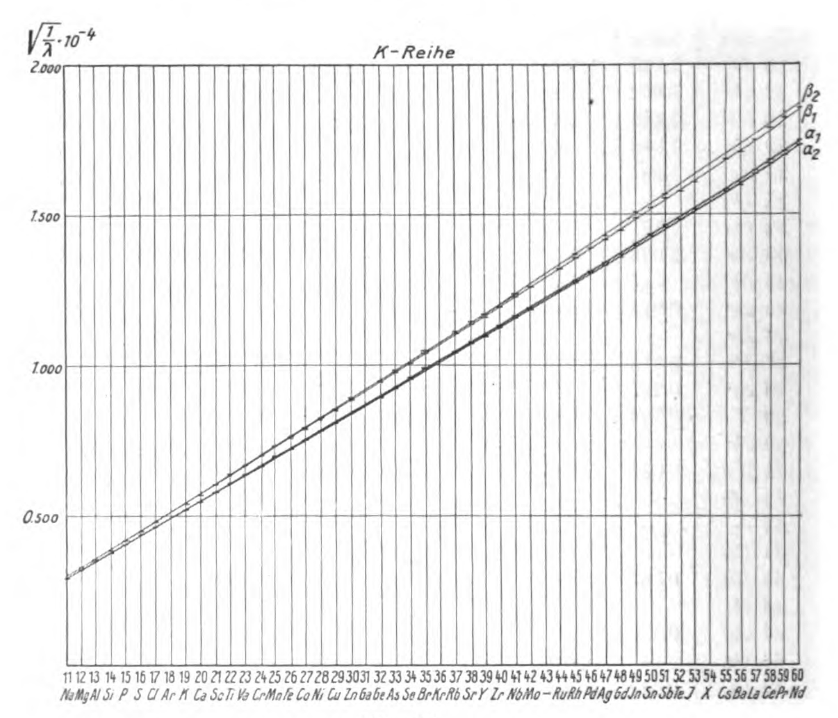


Fig. 12.

Au Tl Pb Bi

α_1 α_2 γ_1 β_2 β_1

Die L-Reihe einiger Elemente.

As Se Br Rb Sr Nb Rh

Die K-Reihe einiger Elemente. (Die α_1-α_2-Linien sind bei der Reproduktion ineinanderverschmolzen.)

Manne Siegbahn, Bericht über die Röntgenspektren der chemischen Elemente. (Experimentelle Methoden und Ergebnisse.)

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.



Nach unseren Messungen besteht die *K*-Reihe (Tafel III) im allgemeinen aus vier stärkeren Komponenten α_1 α_2 β_1 β_2. Bei Elementen mit kleineren Atomgewichten wird die Intensität der β_2-Linie immer kleiner. Es ist uns trotz längerer Expositionen bisher nicht gelungen diese Linie bei den leichtesten Elementen hervorzubringen. Ebenso wird β_1 mit abnehmendem Atomgewicht immer schwächer. Anstatt dessen erscheint in dem genannten Elementgebiet ein schwaches Duplet (α_3 α_4) nahe an den α_1 α_2-Linien. Bei vereinzelten Elementen, so bei *Br*, *Se* und mehreren anderen, finden sich noch schwächere Linien (möglicherweise eine Fortsetzung der α_3 α_4-Linien) für welche bisher keine Reihen sich haben feststellen lassen. In jedem Falle scheint die In-

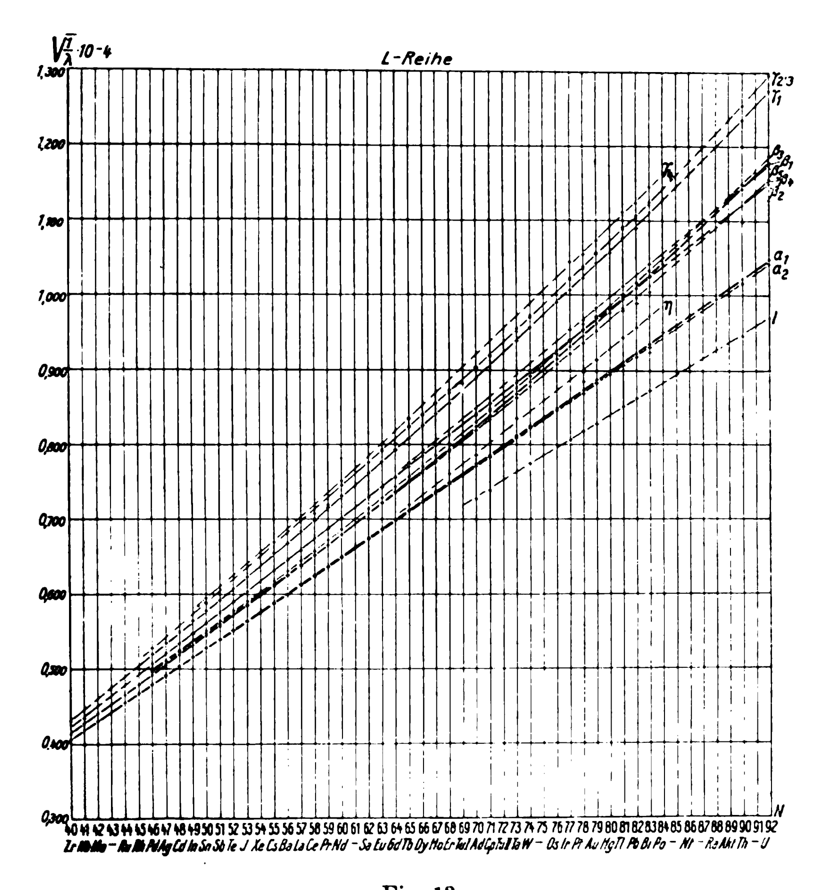


Fig. 13.

Tabelle VI.

L-Reihe.

Elem.	$\lambda \cdot 10^8$ cm													
	$l.$	α_2	α_1	α_3	η	β_4	β_1	β_2	β_3	β_5	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
30 *Zn*	—	—	12,346	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33 *As*	—	—	9,701	—	—	—	9,449	—	—	—	—	—	—	—
35 *Br*	—	—	8,391	8,360	—	—	8,141	—	—	—	—	—	—	—
37 *Rb*	—	—	7,335	7,305	—	—	7,091	—	—	—	—	—	—	—
38 *Sr*	—	—	6,879	—	—	—	6,639	—	—	—	—	—	—	—
39 *Y*	—	—	6,464	6,440	—	—	6,227	—	—	—	—	—	—	—
40 *Zr*	—	—	6,083	6,057	—	—	5,851	—	—	—	5,386	—	—	—
41 *Nb*	—	5,731	5,724	5,709	—	—	5,493	5,317	—	—	—	—	—	—
42 *Mo*	—	5,410	5,403	5,381	—	—	5,175	—	—	—	—	—	—	—
44 *Ru*	—	4,853	4,845	4,823	—	—	4,630	—	—	—	—	—	—	—
45 *Rh*	—	—	4,596	4,577	—	—	4,372	—	—	—	—	—	—	—
46 *Pd*	—	4,374	4,365	4,352	—	4,071	4,144	3,904	4,030	—	3,720	3,597		—
47 *Ag*	—	4,155	4,146	4,133	—	3,861	3,928	3,698	3,823	—	3,515	—	—	—
48 *Cd*	—	3,959	3,949	—	—	3,676	3,733	3,514	3,639	—	3,331	—	—	—
49 *In*	—	3,774	3,766	—	—	—	3,550	3,354	—	—	3,160	—	—	—
50 *Sn*	—	3,604	3,594	—	—	3,337	3,381	3,172	3,300	—	2,979	2,903	2,889	2,831
51 *Sb*	—	3.443	3,434	—	—	3,184	3,222	3,021	3,149	—	2,849	2,782		—
52 *Te*	—	3,299	3,290	—	—	3,044	3,074	2,881	3,007	—	2,712	—	—	—
53 *J*	—	3,155	3,146	—	—	2,911	2,934	2,750	2,873	—	2,583	—	—	—

55 *Cs*	—	2,899	2,891	—	—	2,668	2,684	2,514	2,629	—	2,350	2,234		—
56 *Ba*	—	2,786	2,776	—	—	2,558	2,569	2,407	2,520	—	2,245	—	—	—
57 *La*	—	2,674	2,665	—	—	2,453	2,461	2,307	2,414	—	2,146	—	—	—
58 *Ce*	—	2,573	2,563	—	—	2,357	2,359	2,212	2,307	—	2,052	2,003		—
59 *Pr*	—	2,472	2,462	—	—	—	2,259	2,120	2,217	—	1,958	1,937	1,933	—
60 *Nd*	—	2,379	2,369	—	—	2,167	2,167	2,036	2,128	—	1,875	1,803	1,775	—
62 *Sa*	—	2,210	2,200	—	—	—	2,000	1,884	1,965	—	1,725	1,659		—
63 *Eu*	—	2,131	2,121	—	—	1,923	1,918	1,810	1,888	—	1,662	1,599	1,590	—
64 *Gd*	—	2,054	2,043	—	—	1,851	1,844	1,744	1,811	—	1,597	(1,562)	(1,558)	—
65 *Tb*	—	1,983	1,973	—	1,935	1,784	1,775	1,682	1,745	1,659	1,531	1,477	1,470	1,437
66 *Dy*	—	1,916	1,907	—	—	1,721	1,709	1,622	1,683	—	1,470	1,422	1,418	—
67 *Ho*	—	1,854	1,843	—	—	1,657	1,646	1,568	1,620	—	1,415	1,369	1,365	—
68 *Er*	—	1,794	1,783	—	1,725	1,599	1,586	1,514	1,560	—	1,367	1,323	1,316	—
70 *Ad*	1,892	1,681	1,670	—	1,618	1,490	1,474	1,414	1,451	1,422	1,267	1,228	1,223	—
71 *Cp*	1,834	1,629	1,619	—	—	1,437	1,421	1,368	1,399	—	1,224	1,188	1,183	—
73 *Ta*	—	1,528	1,518	—	1,435	1,313	1,323	1,280	1,303	—	1,135	1,101	1,097	—
74 *W*	1,672	1,481	1,471	—	—	1,296	1,278	1,241	1,258	—	1,095	1,064	1,058	—
76 *Os*	—	1,398	1,388	—	—	1,214	1,194	1,167	1,176	—	1,021	—	—	—
77 *Ir*	1,840	1,360	1,350	—	—	1,176	1,154	1,133	1,138	1,101	0,989	0,962	0,956	0,917
78 *Pt*	1,499	1,323	1,313	—	1,242	1,142	1,120	1,101	1,098	1,072	0,958	0,933	0,929	0,900
79 *Au*	1,457	1,283	1,271	—	1,197	1,102	1,080	1,065	1,059	1,035	0,922	0,898	0,894	0,869
80 *Hg*	—	1,251	1,240	—	—	—	1,049	1,042	—	—	0,896	—	—	—
81 *Tl*	1,385	1,215	1,205	—	1,124	1,036	1,012	1,006	0,998	0,977	0,864	0,844	0,840	0,808
82 *Pb*	1,348	1,186	1,175	—	1,091	1,008	0,983	0,983	0,968	—	0,842	0,820	0,816	0,792
83 *Bi*	1,317	1,153	1,144	—	1,059	0,977	0,950	0,954	0,937	0,923	0,810	0,794	0,790	0,762
84 *Po*	—	—	1,109	—	—	—	0,920	—	—	—	—	—	—	—
88 *Ra*	—	—	1,010	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90 *Th*	1,117	0,969	0,957	—	—	—	0,766	0,797	0,758	—	0,654	0,635		—
92 *U*	1,066	0,922	0,911	—	—	—	0,720	0,756	0,710	—	0,615	0,596		—

tensität von Element zu Element bei einer etwaigen Reihe sehr stark zu variieren. Sonst zeigen die Reihen immer dieselbe (bisweilen langsam veränderliche) Intensität, aus welcher eben auf die Reihenzugehörigkeit geschlossen werden kann.

Die L-Reihe (Tafel II u. III) ist noch mehr zusammengesetzt als die K-Reihe. Wenigstens 14 Linienreihen sind festgestellt. Ob die, nur bei leichteren Elementen gefundene, α_3-Reihe mit einer anderen bei höheren Elementen (z. B. η) identisch ist, läßt sich noch nicht beurteilen. Auch hier kommen vereinzelte Linien vor, die in den bezüglichen Arbeiten zu finden sind.

Die Untersuchung der M-Reihe ist zurzeit im Gange. Die mitgeteilten Messungen sind daher nur vorläufigen Charakters, die lediglich zur Orientierung der Lage der neuen Reihe dienen sollen.

Betreffend der berechneten Wellenlängen gilt durchweg, daß als Gitterkonstante bei Steinsalz $d = 2{,}814 \cdot 10^{-8}$ cm und bei Gips $d = 7{,}621 \cdot 10^{-8}$ cm zugrunde gelegt worden ist.

Wie ein Vergleich mit den Moseleyschen Werten zeigt, sind unsere Werte etwa 1 Proz. kleiner als die seinigen. Dies dürfte wohl darin liegen, daß Moseley, der mit Ferrocyankalium gearbeitet hat, für diese Kristalle einen Wert der Gitterkonstante gehabt hat, der mit dem unsrigen nicht übereinstimmt. Sehr bemerkenswert ist dabei, daß eben für die von Moseley und Darwin als sehr genau bezeichneten Messungen des Platinspektrums die Übereinstimmung mit unseren Werten eine vollkommene ist. Die genannten Messungen mit Steinsalz gaben, verglichen mit den unsrigen:

M. u. D.	S. u. F.
13° 31′	13° 29′ (10)
	13° 36′ (3)
11° 28′	11° 28,6′
11° 17′	11° 17,2′
9° 47′	9° 48,0′
9° 29′	9° 30,0′

Die α-Linie bei Moseley und Darwin enthält ohne Zweifel die α_1-Linie nebst ihrer schwachen Komponente α_2.

Aus den übrigen Spektraluntersuchungen, die zumeist mit technischen Röhren ausgeführt sind, sind besonders die Bestimmungen der Wellenlängen bei W durch Barnes, Gorton und de Broglie zu erwähnen. Die Messungen von Barnes, welche von Gorton (26)

Tabelle VII.

M-Reihe.

	α	β	γ_1	γ_2	δ_1	δ_2	ε
79 *Au*	5,838	5,623	5,348	5,284	5,146	5,102	—
81 *Tl*	5,479	5,256	—	—	—	4,826	4,735
82 *Pb*	5,303	5,095	4,910	—	—	4.695	—
83 *Bi*	5,117	4,903	4,726	—	4,561	4,532	4,456
90 *Th*	4,139	3,941	3,812	3,678	—	—	—
92 *U*	3,905	3,715	—	3,480	3,363	3,324	—

kritisiert worden sind, zeigen Abweichungen bis etwa 2 Proz., sonst ist die Übereinstimmung der verschiedenen Messungen sehr gut, wie aus der Tabelle VIII zu ersehen ist.

Tabelle VIII.

Röntgenspektrum des Wolframs.

Siegbahn u. Friman		de Broglie		Gorton	
Refl.-Winkel	Intens.	Refl.-Winkel	Intens.	Refl.-Winkel	Intens.
15° 15,4′	3	—	—	15° 12,6′	s.
15° 9,3′	10	15° 9′	st.	15° 6′	st.
13° 19,1′	3	—	—	13° 16,8′	s.
—	—	—	—	13° 10,2′	ss.
13° 7,3′	8	13° 8′	st.	13° 6,6′	st.
12° 55,3′	3	12° 55′	s.	12° 52,8′	s.
12° 44,3′	6	12° 44′	st.	12° 42′	st.
11° 13,3′	3	11° 14′	st.	11° 12,6′	st.
10° 53,6′	1	—	—	—	—
10° 50,1′	1	—	—	10° 49,8′	m.
—	—	—	—	10° 28,8′	s.

de Broglie hat vor kurzem die *K*-Reihe des Wolframs unter Benutzung eines Coolidgerohres ausgemessen und die folgenden Werte gefunden:

Wolfram:

$$K\alpha = 0{,}203 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$
$$K\beta = 0{,}177 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Es sei bemerkt, daß E. Wagner anläßlich seiner ebenso interessanten wie bedeutungsvollen Untersuchungen über die Absorptionsgrenzfrequenzen der Elemente, unabhängig vom Verf. die erwähnte Be-

obachtung über die Abschwächung der β_2-Linie der K-Reihe gemacht hat, ferner das allgemeine Aussehen der L-Reihe bei *Pt*, *W*, *Ta* angegeben und schließlich bei *Pt* und *Ta* die l-Linie gefunden und gemessen hat.

Es liegt außerhalb des Rahmens dieses Berichtes an die für den Atombau gezogenen Schlußfolgerungen und die unter Zugrundelegung verschiedener Atommodelle gegebenen Theorien der Röntgenspektren einzugehen.

11. Die γ-Strahlspektren der radioaktiven Elemente.

Da die γ-Strahlen, nach unserer jetzigen Auffassung, von derselben Natur wie die Röntgenstrahlen sind, war es zu vermuten, daß die von Laue geschaffene Untersuchungsmethode auch in diesem Gebiete zur Aufklärung führen würde. Allerdings standen dagegen nicht unwesentliche experimentelle Schwierigkeiten, die es zuerst Rutherford zusammen mit Andrade zu überwinden gelang. Ihre Untersuchungen betreffen die von den radioaktiven Stoffen *RaB* und *RaC* ausgesandte γ-Strahlung.

Zur Untersuchung der weichen γ-Strahlung von *RaB* wurde eine Methode, die prinzipiell mit der de Broglieschen identisch ist, angewandt. Zur Entfernung der β-Strahlung diente ein Elektromagnet mit einem Feld von etwa 2500 Gauß. Die Expositionszeiten betrugen im allgemeinen 24 Stunden, wobei als Strahlungsquelle eine Emanationsröhre von 100 Millicuries diente.

Die Anordnung, welche zur Untersuchung der durchdringenden γ-Strahlung benutzt wurde, ist früher (S. 305) beschrieben.

Die Resultate sind in der ersten Kolumne der folgenden Tabelle IX für die weichere Strahlung zusammengestellt. In der zweiten Kolumne finden sich einige Linien aus dem Röntgenspektrum des Bleies (L-Reihe). Bekanntlich hat Fleck gezeigt, daß *Ra B* und Blei chemisch identisch sind. Sie haben nach Fajans und Soddy denselben Platz in dem periodischen System. Die Tabelle zeigt, daß sie auch inbetreff ihrer Hochfrequenzspektren identisch sind. Besonders gut ist die Übereinstimmung bei den stärksten Linien:

$$10^0\ 3'—10^0\ 3',6 \text{ und } 12^0\ 3'—12^0\ 3',0.$$

In der letzten Kolumne schließlich sind die stärksten Linien des Wismuts eingetragen. Auch hier stimmen die stärksten Linien $L\alpha_1\ \beta_1\ \beta_2$ sehr gut mit Linien der γ-Strahlung überein. Da *Bi* mit *Ra C* isotopisch ist, liegt die Vermutung nahe, daß die betreffenden Linien *Ra C* angehören. Nach Absorptionsmessungen von Rutherford und Richardson würde zwar *Ra C* nur eine sehr durchdringende Strahlung

(mit $\frac{\mu}{d} = 0{,}042$) haben, doch ist wohl denkbar, daß die Intensität der weicheren Strahlung der härteren gegenüber allzu klein ist, um nach dieser Methode isoliert werden zu können.

Tabelle IX.

γ-Strahlung	Röntgenstrahlung		γ-Strahlung	Röntgenstrahlung	
Ra	*Pb* (*Ra B*)	*Bi* (*Ra C*)	*Ra*	*Pb* (*Ra B*)	*Bi* (*Ra C*)
8° 6′ m	8° 5′	—	11° 0′ s	—	—
8° 16′ m	8° 21′	8° 16,7′	11° 17 s	—	—
8° 34′ m	8° 36′	—	11° 42′ m	—	11° 43′
8° 43′ m	—	—	12° 3′ st	12° 3,0′	—
9° 23′ s	—	—	12° 16′ m	12° 10′	—
9° 45′ s	—	9° 43′	12° 31′ s	—	—
		9° 45′	13° 0′ s	—	—
10° 3′ st	10° 3,6′	—	13° 14′ s	—	—
10° 18′ m	10° 19′	—	13° 31′ s	—	13° 32′
10° 32′ m	10° 28,5′	—	13° 52′ m	13° 52′	—
10° 48′ s	—	—	14° 2′ m	—	—

Die bei *Ra B* und *Ra C* für die härtere Strahlengruppe erhaltenen Winkel und Wellenlängen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle X.

Durchdringende γ-Strahlung bei *Ra B* und *Ra C*.

	Glanzwinkel	Wellenlänge × 10⁸ cm
	44′	0,072
B	1° 0′	0,099
	1° 11′	0,116
	1° 24′	0,137
A	1° 37′	0,159
A	1° 43′	0,169
	2° 0′	0,196
	2° 28′	0,242
	2° 40′	0,262
	3° 0′	0,296
	3° 18′ (2. ordn.?)	0,324
	4° 0′ („)	0,393
	4° 22′	0,428

Von den angegebenen Linien waren die mit *A* und *B* bezeichneten stark, die übrigen verhältnismäßig schwach. Die beiden intensivsten Linien *A* konnten auf allen Platten nicht vollkommen getrennt werden, doch zeigte die Breite der Schwärzung, daß es keine einfache Linie sein konnte. Extrapoliert man die *K*-Reihe, so erhält man für *Ra B*

(mit $N = 82$) eine Wellenlänge, die etwa mit A übereinstimmt. Wir wissen, daß diese Linie ein Duplet ist mit einer Wellenlängendifferenz zwischen den Komponenten von etwa $0{,}004 \cdot 10^{-8}$ cm. Ob aber das Duplet in der obigen Tabelle mit $\alpha_1\,\alpha_2$ allein zu identifizieren ist, scheint fraglich. Vielmehr könnte man veranlaßt sein zu glauben, daß es die beiden $K\alpha$-Linien der *Ra B* und *Ra C* sind, welche bei so hohen Ordnungszahlen sehr nahe aneinander rücken. Ob wirklich alle Linien selbständig sind, ist aus der Arbeit nicht mit Sicherheit zu schließen. So gibt z. B. die starke Linie B in zweiter Ordnung die Wellenlänge 0,198, während eine Linie 0,196 als neu ausgemessen ist. in dritter Ordnung 0,297, wo eine Linie mit 0,296 bestimmt ist.

Als Endresultat ergibt sich, daß die γ-Strahlung — wenigstens zum Teil — mit den Röntgenspektren der betreffenden Elemente identisch ist. Bei *RaB* und *RaC* sind die K- und L-Reihen wiedergefunden. Nach Absorptionsmessungen besitzen *Ra B*, *Th B* *Act B* je eine sehr weiche γ-Strahlengruppe mit den Werten $\frac{\mu}{d} = 85,\ 59,\ 44$ bzw.

Nach Analogie mit den Röntgenspektren würde man glauben, daß diese drei mit der M-Reihe zu identifizieren sind. Dies ist aber nicht der Fall, denn dann sollten die Werte weit größer sein, etwa 400 bis 500. Nach den Versuchsbedingungen ist es auch nicht wahrscheinlich, daß so weiche Strahlung nachgewiesen werden könnte. Ein Suchen nach dieser überaus weichen Strahlung unter geeigneten Maßnahmen wäre vom höchsten Interesse.

(Bei *Th B* ist es bemerkenswert, daß die γ-Strahlung (47) mit dem Röntgenspektrum des *Ni* identisch ist mit $\frac{\mu}{d}$ gleich 59 und 59,1 bzw.; das verwandte *Th B* war eben an *Ni* ausgefällt!)

12. Grenzen der röntgenspektroskopischen Methoden.

Aus der Bedingungsgleichung für die Reflexion

$$n\lambda = 2\,d \sin\varphi$$

ist sofort ersichtlich, daß die größte Welle, die von einem gegebenen Kristall reflektiert werden kann, die Wellenlänge $\lambda = 2d$ besitzt. Beim Vordringen im langwelligen Gebiete der Röntgenspektren hat man daher nach Kristallen zu suchen, die möglichst große d-Werte haben. Bisher sind für spektroskopische Messungen Kristalle benutzt, die einen Wert von höchstens etwa $20 \cdot 10^{-8}$ cm für $2d$ haben. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß allzu große Winkelwerte von φ nicht verwandt werden können, weil die Reflexionen zu schwach werden.

Praktisch dürfte die Grenze von φ etwa 60^0 betragen. Um aber das ganze langwellige Reflexionsgebiet ausnutzen zu können, ist selbstverständlich nötig, absorbierende Stoffe im Strahlenwege soweit wie möglich auszuschalten. Mit dem oben beschriebenen Vakuumspektrographen, ist dies, wie erwähnt, leicht zu verwirklichen. Auch dürfte die Absorption in gewöhnlichen Trockenplatten die durch die Gitterkonstante gesetzte Grenze nicht herunterdrücken, sonst wäre es wohl nötig mit Schumannplatten zu arbeiten.

Durch Extrapolation bei der K-Reihe nach den leichteren noch nicht untersuchten Elementen, findet man, daß schon bei dem nächsten Elemente (Fl) eine Wellenlänge von etwa $19 \cdot 10^{-8}$ cm für die α-Linie herauskommt. Mit den bisher verwandten Kristallen ist die Untersuchung dieser Strahlung nicht möglich. Setzen wir die Extrapolation bis He und H fort, so gelangen wir zum äußersten Ultraviolett. Ein Überbrücken der Lücke zwischen Röntgenspektrum und gewöhnlichem Spektrum, so interessant es auch wäre, scheint aber nach dem Obigen bis jetzt nicht möglich.

In Richtung der kurzen Wellen sind wir jetzt bis zu Wellenlängen von $0{,}177 \cdot 10^{-8}$ cm (Wolfram $K\beta$ nach de Broglie) im Röntgenspektrum und bis $0{,}072 \cdot 10^{-8}$ cm im γ-Strahlenspektrum gelangt. Die Grenze wird hier durch die Schwierigkeit, Kathodenstrahlen von genügender Geschwindigkeit zu erzeugen, gesetzt. Dann bietet sich aber noch die Möglichkeit, die von den radioaktiven Substanzen ausgeschleuderten β-Strahlen zur Erregung zu benutzen.

Da die nächstliegende Aufgabe der experimentellen Röntgenspektroskopie — abgesehen von einer sehr erwünschten Steigerung der Meßgenauigkeit, die schon an verschiedenen Stellen in Angriff genommen ist — darin liegt, Reihen mit kleinerer Intensität, und die etwa schwachen Einzellinien zu untersuchen, ist es sehr wichtig, Linien im Spektrogramm, die von Verunreinigungen herrühren, identifizieren zu können. Hier ist aber zu bemerken, daß die Intensität der Röntgenspektren nicht einfach den relativen Mengen der Substanzen proportional ist. Vielmehr kann es eintreten, daß eine unbedeutende Verunreinigung ein verhältnismäßig starkes Spektrum gibt und daß ihre Linien noch in höherer Ordnung auftauchen. Es ist daher unbedingt nötig, alle gefundenen Wellenlängen λ samt $\frac{\lambda}{2}, \frac{\lambda}{3}; \frac{\lambda}{4}$ usw. auszurechnen und unter Zuhilfenahme der folgenden Tabelle mit früher bekannten Wellenlängen zu vergleichen. Sollten die Linien innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, so ist zu erwägen ob die gefundene Linie wirklich neu ist.

$\lambda \cdot 10^8$ cm	Elem.	Reihe	Linie	Rel. Intens.	$\lambda \cdot 10^8$ cm	Elem.	Reihe	Linie	Rel. Intens.
0,292	*Nd*	*K*	β_1	4	0,584	*Pd*	*K*	α_1	10
301	*Pr*		β_1	4	90			α_2	8
14	*Ce*		β_1	4	96	*U*	*L*	$\gamma_{2,3}$	1
29	*La*		β_1	4	615			γ_1	3
30	*Nd*		α_1	10	15	*Rh*	*K*	α_1	10
35			α_2	8	19			α_2	8
42	*Pr*		α_1	10	33	*Mo*		β_1	4
43	*Ba*		β_1	4	35	*Th*	*L*	$\gamma_{2,3}$	1
47	*Pr*		α_2	8	45	*Ru*	*K*	α_1	10
52	*Cs*		β_1	4	54	*Th*	*L*	γ_1	3
55	*Ce*		α_1	10	57	*Nb*	*K*	β_2	1
60			α_2	8	69			β_1	4
72	*La*		α_1	10	705	*Zr*		β_1	4
76			α_2	8	10	*Mo*		α_1	10
88	*J*		β_1	4	10	*U*	*L*	β_3	3
88	*Ba*		α_1	10	14	*Mo*	*K*	α_2	8
93			α_2	8	20	*U*	*L*	β_1	8
98	*Cs*		α_1	10	24			β_5	1
402			α_2	8	33	*Y*	*K*	β_2	1
04	*Te*		β_1	4	46			β_1	4
08	*Sb*		β_2	1	48	*U*	*L*	β_4	2
16			β_1	4	49	*Nb*	*K*	α_1	10
32	*Zn*		β_1	4	54			α_2	8
37	*J*		α_1	10	55	*U*	*L*	β_2	6
40	*In*		β_2	1	58	*Th*		β_3	3
53			β_1	4	62	*Bi*		γ_4	0
56	*Te*		α_1	10	66	*Th*		β_1; β_5	8
68	*Sb*		α_1	10	67	*Sr*	*K*	β_2	1
72			α_2	8	79			β_1	4
79	*Cd*		β_1	4	88	*Zr*		α_1	10
87	*Zn*		α_1	10	90	*Bi*	*L*	γ_3	1
90			α_2	8	92	*Pb*		γ_4	0
91	*Ag*		β_2	1	93	*Zr*	*K*	α_2	8
501			β_1	4	94	*Bi*	*L*	γ_2	1
10	*In*		α_1	10	97	*Th*		β_2; β_4	6
15			α_2	8	808	*Tl*		γ_4	0
21	*Pd*		β_1	4	10	*Bi*		γ_1	3
37	*Rh*		β_2	1.	13	*Rb*	*K*	β_2	1
38	*Cd*		α_1	10	16	*Pb*	*L*	γ_3	1
43			α_2	8	20			γ_2	1
47	*Rh*		β_1	4	25	*Rb*	*K*	β_1	4
62	*Ag*		α_1	10	35	*Y*		α_1	10
67			α_2	8	40			α_2	8
74	*Ru*		β_1	4	40	*Tl*	*L*	γ_3	1

$\lambda \cdot 10^8$ cm	Elem.	Reihe	Linie	Rel. Intens.	$\lambda \cdot 10^8$ cm	Elem.	Reihe	Linie	Rel. Intens.
0,842	*Pb*	*L*	γ_1	3	1,035	*Br*	*K*	α_1	10
44	*Tl*		γ_2	1	36	*Tl*	*L*	β_4	2
64			γ_1	3	38	*As*	*K*	β_2	1
69	*Au*		γ_4	0	40	*Br*		α_2	8
71	*Sr*	*K*	α_1	10	42	*Hg*	*L*	β_2	6
76			α_2	8	49			β_1	8
94	*Au*	*L*	γ_3	1	52	*As*	*K*	β_1	4
96	*Hg*		γ_1	3	58	*W*	*L*	γ_3	1
98	*Au*		γ_2	1	59	*Bi*		η	0
900	*Pt*		γ_4	0	59	*Au*		β_3	3
11	*U*		α_1	10	64	*W*		γ_2	1
14	*Br*	*K*	β_2	1	65	*Au*		β_2	6
17	*Ir*	*L*	γ_4	0	66	*U*	*l*	*l*	3
21	*Po*		β_1	8	72	*Pt*	*L*	β_5	1
22	*U*		α_2	3	80	*Au*		β_1	8
22	*Rb*	*K*	α_1	10	91	*Pb*		η	0
22	*Au*	*L*	γ_1	3	95	*W*		γ_1	3
23	*Bi*		β_5	1	97	*Ta*		γ_3	1
26	*Rb*	*K*	α_2	8	98	*Pt*		β_3	3
29	*Br*		β_1	4	101			β_2	6
29	*Pt*	*L*	γ_3	1	01	*Ir*		β_5	1
33			γ_2	1	02	*Au*		β_4	2
37	*Bi*		β_3	3	02	*Ta*		γ_2	1
50			β_1	8	04	*Se*	*K*	α_1	10
52	*Pb*		β_5	1	09			α_2	8
54	*Bi*		β_2	6	09	*Po*	*L*	α_1	10
56	*Ir*		γ_3	1	17	*Th*	*l*	*l*	3
57	*Th*		α_1	10	20	*Pt*	*L*	β_1	8
58	*Pt*		γ_1	3	21	*Ge*	*K*	β_2	1
62	*Ir*		γ_2	1	24	*Tl*	*L*	η	0
68	*Pb*		β_3	3	31	*Ge*	*K*	β_1	4
69	*Th*		α_2	3	33	*Ir*	*L*	β_2	6
77	*Bi*		β_4	2	36	*Ta*		γ_1	3
77	*Tl*		β_5	1	38	*Ir*		β_3	3
83	*Pb*		β_1; β_2	9	42	*Pt*		β_4	2
89	*Ir*		γ_1	3	44	*Bi*		α_1	10
93	*Se*	*K*	β_1	4	53			α_2	3
98	*Tl*	*L*	β_3	3	54	*Ir*		β_1	8
1,006			β_2	6	67	*Os*		β_2	6
08	*Pb*		β_4	2	70	*As*	*K*	α_1	10
10	*Ra*		α_1	10	74			α_2	8
12	*Tl*		β_1	8	75	*Pb*	*L*	α_1	10
21	*Os*		γ_1	3	76	*Ir*		β_4	2
35	*Au*		β_5	1	76	*Os*		β_3	3

$\lambda \cdot 10^8$ cm	Elem.	Reihe	Linie	Rel. Intens.
1,183	*Cp-Lu*	*L*	γ_3	1
86	*Pb*		α_2	3
88	*Cp-Lu*		γ_2	1
94	*Os*		β_1	8
97	*Au*		η	0
205	*Tl*		α_1	10
14	*Os*		β_4	2
15	*Tl*		α_2	3
23	*Ad-Yb*		γ_3	1
24	*Cp-Lu*		γ_1	3
28	*Ad-Yb*		γ_2	1
40	*Hg*		α_1	10
41	*W*		β_2	6
42	*Pt*		η	0
51	*Hg*		α_2	3
57	*Ge*	*K*	α_1	10
58	*W*	*L*	β_3	3
61	*Ge*	*K*	α_2	8
67	*Ad-Yb*	*L*	γ_1	3
71	*Au*		α_1	10
78	*W*		β_1	8
81	*Zn*	*K*	β_2	1
82	*Ta*	*L*	β_2	6
83	*Au*		α_2	3
94	*Zn*	*K*	β_1	4
96	*W*	*L*	β_4	2
304	*Ta*		β_3	3
13	*Pt*		α_1	10
16	*Er*		γ_3	1
17	*Bi*	*l*	*l*	3
23	*Pt*	*L*	α_2	3
23	*Er*		γ_2	1
24	*Ta*		β_1	8
43			β_4	2
48	*Pb*	*l*	*l*	3
50	*Ir*	*L*	α_1	10
60			α_2	3
65	*Ho*		γ_3	1
67	*Er*		γ_1	3
68	*Cp-Lu*		β_2	6
69	*Ho*		γ_2	1
79	*Cu*	*K*	β_2	1
85	*Tl*	*l*	*l*	3
88	*Os*	*L*	α_1	10

$\lambda \cdot 10^8$ cm	Elem.	Reihe	Linie	Rel. Intens.
1,391	*Cu*	*K*	β_1	4
98	*Os*	*L*	α_2	3
99	*Cp-Lu*		β_3	3
414	*Ad-Yb*		β_2	6
15	*Ho*		γ_1	3
18	*Dy*		γ_3	1
21	*Cp-Lu*		β_1	8
22	*Ad-Yb*		β_5	1
22	*Dy*		γ_2	1
33	*Zn*	*K*	α_1	10
35	*Ta*	*L*	η	0
37	*Zn*	*K*	α_2	8
37	*Cp-Lu*	*L*	β_4	2
37	*Tb*		γ_4	0
51	*Ad-Yb*		β_3	3
57	*Au*	*l*	*l*	3
70	*Tb*	*L*	γ_3	1
70	*Dy*		γ_1	3
71	*W*		α_1	10
74	*Ad-Yb*		β_1	8
77	*Tb*		γ_2	1
81	*W*		α_2	3
88	*Ni*	*K*	β_2	1
90	*Ad-Yb*	*L*	β_4	2
97	*Ni*	*K*	β_1	4
99	*Pt*	*l*	*l*	3
514	*Er*	*L*	β_2	6
19	*Ta*		α_1	10
29			α_2	3
31	*Tb*		γ_1	3
39	*Cu*	*K*	α_1	10
40	*Ir*	*l*	*l*	3
43	*Cu*	*K*	α_2	8
58	*Gd*	*L*	γ_3	1
60	*Er*		β_3	3
62	*Gd*		γ_2	1
68	*Ho*		β_2	6
86	*Er*		β_1	8
90	*Eu*		γ_3	1
97	*Gd*		γ_1	3
99	*Er*		β_4	2
99	*Eu*		γ_2	1
602	*Co*	*K*	β_2	1
13			β_1	4

$\lambda\cdot10^8$ cm	Elem.	Reihe	Linie	Rel. Intens.	$\lambda\cdot10^8$ cm	Elem.	Reihe	Linie	Rel. Intens.
1,618	*Ad-Yb*	*L*	η	0	1,892	*Mn*	*K*	β_2	1
19	*Cp-Lu*		α_1	10	902			β_1	4
20	*Ho*		β_3	3	07	*Dy*	*L*	α_1	10
22	*Dy*		β_2	6	16			α_2	3
29	*Cp-Lu*		α_2	3	18	*Eu*		β_1	8
46	*Ho*		β_1	8	23			β_4	2
53	*Ni*	*K*	α_1	10	28	*Fe*	*K*	α_1	10
57			α_2	8	32			α_2	8
57	*Ho*	*L*	β_2	2	33	*Pr*	*L*	γ_3	1
59	*Sa*		$\gamma_{2,3}$	1	35	*Tb*		η	0
59	*Tb*		β_5	1	37	*Pr*		γ_2	1
62	*Eu*		γ_1	3	58			γ_1	3
70	*Ad-Yb*		α_1	10	65	*Sa*		β_3	3
72	*W*	*l*	*l*	3	73	*Tb*		α_1	10
81	*Ad-Yb*	*L*	α_2	3	83			α_2	3
82	*Tb*		β_2	6	2,000	*Sa*		β_1	8
83	*Dy*		β_3	3	03	*Ce*		$\gamma_{2,3}$	1
709			β_1	8	36	*Nd*		β_2	6
21			β_4	2	43	*Gd*		α_1	10
25	*Er*		η	0	52	*Ce*		γ_1	3
25	*Sa*		γ_1	3	54	*Gd*		α_2	3
36	*Fe*	*K*	β_2	1	69	*Cr*	*K*	β_2	1
44	*Gd*	*L*	β_2	6	79			β_1	4
45	*Tb*		β_3	3	93	*Mn*		α_1	10
48	*Fe*	*K*	β_1	4	97			α_2	8
75	*Nd*	*L*	γ_3	1	120	*Pr*	*L*	β_2	6
75	*Tb*		β_1	8	21	*Eu*		α_1	10
81	*Co*	*K*	α_1	10	28	*Nd*		β_3	3
83	*Er*	L	α_1	10	31	*Eu*		α_2	3
84	*Tb*		β_4	2	46	*La*		γ_1	3
85	*Co*	*K*	α_2	8	67	*Nd*		β_1; β_4	8
94	*Er*	*L*	α_2	3	200	*Sa*		α_1	10
803	*Nd*		γ_2	1	10			α_2	3
10	*Eu*		β_2	6	12	*Ce*		β_2	6
11	*Gd*		β_3	3	17	*Pr*		β_3	3
34	*Cp-Lu*	*l*	*l*	3	34	*Cs*		$\gamma_{2,3}$	1
43	*Ho*	*L*	α_1	10	45	*Ba*		γ_1	3
44	*Gd*		β_1	8	59	*Pr*		β_1	8
51			β_4	2	81	*Va*	*K*	β_1	4
54	*Ho*		α_2	3	84	*Cr*		α_1	10
75	*Nd*		γ_1	3	88			α_2	8
84	*Sa*		β_2	6	407	*Ba*	*L*	β_2	6
88	*Eu*		β_3	3	14	*La*		β_3	3
92	*Ad-Yb*	*l*	*l*	3	53			β_4	2

$\lambda \cdot 10^8$ cm	Elem.	Reihe	Linie	Rel. Intens.	$\lambda \cdot 10^8$ cm	Elem.	Reihe	Linie	Rel. Intens.
2,461	*La*	*L*	β_1	8	3,044	*Te*	*L*	β_4	2
62	*Pr*		α_1	10	74			β_1	8
72			α_2	3	74	*Ca*	*K*	β_2	0
92	*Ti*	*K*	β_2	0	86			β_1	4
98	*Va*		α_1	10	146	*J*	*L*	α_1	10
502			α_2	8	49	*Sb*		β_3	3
09	*Ti*		β_1	4	55	*J*		α_2	3
14	*Cs*	*L*	β_2	6	60	*In*		γ_1	3
20	*Ba*		β_3	3	72	*Sn*		β_2	6
58			β_4	2	84	*Sb*		β_4	2
63	*Ce*		α_1	10	222			β_1	8
69	*Ba*		β_1	8	90	*Te*		α_1	10
73	*Ce*		α_2	3	99			α_2	3
83	*J*		γ_1	3	300	*Sn*		β_3	3
629	*Cs*		β_3	3	24	*U*	*M*	δ_2	1
65	*La*		α_1	10	28	*Ca*	*K*	$\alpha_{3,4}$	0
68	*Cs*		β_4	2	31	*Cd*	L	γ_1	3
74	*La*		α_2	3	35	*In*		β_2	6
84	*Cs*		β_1	8	37	*Sn*		β_4	2
712	*Te*		γ_1	3	55	*Ca*	*K*	α_1	10
29	*Ti*	*K*	$\alpha_{3,4}$	0	59			α_2	8
42			α_1	10	63	*U*	*M*	δ_1	1
46			α_2	8	434	*Sb*	*L*	α_1	10
50	*J*	*L*	β_2	6	43			α_2	3
76	*Ba*		α_1	10	49	*K*	*K*	β_1	8
78	*Sc*	*K*	β_1	4	80	*U*	*M*	γ_2	1
82	*Sb*	*L*	$\gamma_{2,3}$	1	514	*Cd*	*L*	β_2	6
86	*Ba*		α_2	3	15	*Ag*		γ_1	3
831	*Sn*		γ_4	0	50	*In*		β_1	8
49	*Sb*		γ_1	3	94	*Sn*		α_1	10
73	*J*		β_3	3	97	*Pd*		$\gamma_{2,3}$	1
81	*Te*		β_2	6	604	*Sn*		α_2	3
89	*Sn*		γ_3	1	39	*Cd*		β_3	3
91	*Cs*		α_1	10	76			β_4	2
99			α_2	3	78	*Th*	*M*	γ_2	0
903	*Sn*		γ_2	1	98	*Ag*	*L*	β_2	6
11	*J*		β_4	2	715	*U*	*M*	β	5
34			β_1	8	20	*Pd*	*L*	γ_1	3
99	*Sn*		γ_1	3	24	*K*	*K*	$\alpha_{3,4}$	0
3,007	*Te*		β_3	3	33	*Cd*	*L*	β_1	8
11	*Sc*	*K*	$\alpha_{3,4}$	0	35	*K*	*K*	α_1	10
21	*Sb*	*L*	β_2	6	38			α_2	8
28	*Sc*	*K*	α_1	10	66	*In*	*L*	α_1	10
32			α_2	8	74			α_2	3

$\lambda \cdot 10^8$ cm	Elem.	Reihe	Linie	Rel. Intens.	$\lambda \cdot 10^8$ cm	Elem.	Reihe	Linie	Rel. Intens.
3,812	*Th*	*M*	γ_1	2	5,317	*S*	*K*	α_3	1
25	*Ag*	*L*	β_3	3	17	*Nb*	*L*	β_2	6
62			β_4	2	48	*Au*	*M*	γ_1	1
903	*Pd*		β_2	6	60	*S*	*K*	$\alpha_{1,2}$	10
05	*U*	*M*	α	8	86	*Zr*	*L*	γ_1	3
29	*Ag*	*L*	β_1	8	403	*Mo*		α_1	10
41	*Th*	*M*	β	5	10			α_2	3
49	*Cd*	*L*	α_1	10	79	*Tl*	*M*	α	8
59			α_2	3	93	*Nb*	*L*	β_1	8
4,030	*Pd*		β_3	3	623	*Au*	*M*	β	5
71			β_4	2	724	*Nb*	*L*	α_1	10
139	*Th*	*M*	α	8	31			α_2	3
42	*Pd*	*L*	β_1	8	808	*P*		β_1	3
46	*Ag*		α_1	10	38	*Au*	*M*	α	8
56			α_2	3	51	*Zr*	*L*	β_1	8
363	*Pd*		α_1	10	53	*P*	*K*	β_2	0
72	*Rh*		β_1	8	6,083	*Zr*	*L*	α_1	10
74	*Pd*		α_2	3	122	*P*	*K*	α_4	1
94	*Cl*	*K*	β_1	3	129			α_3	1
456	*Bi*	*M*	ε	0	168			$\alpha_{1,2}$	10
532			δ_2	1	227	*Y*	*L*	β_1	8
61			δ_1	1	464			α_1	10
96	*Rh*	*L*	α_1	10	639	*Sr*		β_1	8
630	*Ru*		β_1	8	759	*Si*	*K*	β_1	3
92	*Cl*		$\alpha_{3\cdot4}$	1	879	*Sr*	*L*	α_1	10
95	*Pb*	*K*	δ_2	1	7,080	*Si*	*K*	α_4	1
712	*Cl*	*M*	$\alpha_{1,2}$	10	088			α_3	1
26	*Bi*	*K*	γ_1	2	091	*Rb*	*L*	β_1	8
35	*Tl*	*M*	ε	0	131	*Si*	*K*	$\alpha_{1,2}$	10
826			δ_2	1	335	*Rb*	*L*	α_1	10
45	*Ru*	*L*	α_1	10	986	*Al*	*K*	β_1	3
53			α_2	3	8,141	*Br*	*L*	β_1	8
903	*Bi*	*M*	β	5	300	*Al*	*K*	α_4	1
10	*Pb*		γ_1	3	10			α_3	1
5,018	*S*	*K*	β_1	3	60			$\alpha_{1,2}$	10
29			β_2	0	91	*Br*	*L*	α_1	10
95	*Pb*	*M*	β	5	9,449	*As*		β_1	8
102	*Au*		δ_2	1	477	*Mg*	*K*	β_1	3
17	*Bi*		α	8	701	*As*	*L*	α_1	10
46	*Au*		δ_1	1	845	*Mg*	*K*	α_4	1
75	*Mo*	*L*	β_1	8	856			α_3	1
256	*Tl*	*M*	β	5	915			$\alpha_{1,2}$	10
84	*Au*		γ_2	1	11,951	*Na*		$\alpha_{1,2}$	10
303	*Pb*		α	8	12,346	*Zn*	*L*	α_1	10
14	*S*	*K*	α_4	1					

(Eingegangen 6. Juli 1916.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

A. Becker, Bericht über Elektrizitätsleitung und Lichtemission metalldampfhaltiger Flammen. Jahrb. d. Rad. u. El. **13**, 139—260, 1916.

A. E. Hennings and **W. H. Kadesch,** The relations of the photo-potentials assumed by different metals when stimulated by light of a given frequency. Phys. Rev. **7**, 147—148, 1916.

A. L. Hughes, On the velocities of the electrons emitted in the normal and selective photoelectric effects. Phil. Mag. **31**, 100—107, 1916.

H. E. Ives, S. Dushman and **E. Karrer,** Factors affecting the relation between photoelectric current and illumination. Astrophys. Journ. **43**, 9—35, 1916.

W. H. Kadesch and **A. E. Hennings,** The value of „*h*" determined photometrically from the ordinary metals. Phys. Rev. **7**, 147, 1916.

J. C. McLennan, On the single-line spectra of magnesium and other metals and their ionising potentials. Proc. Roy. Soc. **92**, 305—312, 1916.

H. H. Lester, The determination of the work function when an electron escapes from the surface of a hot body. Phil. Mag. **31**, 197—231, 1916.

R. A. Millikan, Einstein's photoelectric equation and contact electromotive force. Phys. Rev. **7**, 18—32, 1916.

R. A. Millikan, Quantum relations in photo-electric phenomena. Proc. Nat. Acad. **2**, 78—83, 1916.

O. W. Richardson, The complete photoelectric emission. Phil. Mag. **31**, 149—155, 1916.

A. Schidlof et **A. Karpowicz,** Les propriétés du mercure pulvérisé mécaniquement et la charge de l'électron. Arch. sc. phys. et nat. **41**, 125 bis 148, 1916.

B. Thieme, Über die Gültigkeit des Gesetzes von Faraday bei Flammenelektrolyten. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 187—194, 1916.

B. Thieme, Über das Faradaysche Gesetz bei elektrolytischer Abscheidung von Kupfer aus Flammen. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 213—220, 1916.

E. M. Wellisch, Free electrons in gases. Phil. Mag. **31**, 186—189, 1916.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

W. L. Cheney, Cathode measurements with glow current in hydrogen. Phys. Rev. 7, 241—252, 1916.

W. G. Duffield and **M. D. Waller,** The consumption of carbon in the electric arc. No. III. The anode loss. Proc. Roy. Soc. 92, 247—252, 1916.

W. Neuswanger, Cathode measurements with glow current in oxygen and nitrogen. Phys. Rev. 7, 253—268, 1916.

F. Skaupy, Die Zerlegung von Gasgemischen unter dem Einfluß von dieselben passierendem Gleichstrom. Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 230—232, 1916.

3. Elektrische Strahlen.

E. Friman, Über die Absorption und Diffusion schneller Kathodenstrahlen (β-Strahlen) in Gasen und Dämpfen. Ann. d. Phys. 49, 373—418, 1916.

A. W. Hull, The reflection of slow-moving electrons by copper. Phys. Rev. 7, 1—17, 1916.

A. Righi, Sur le mouvement des ions (et électrons) dans un champ électrique et magnétique et sur divers phénomènes qui en dependent. Ann. de phys. 4, 229—270, 1915.

4. Die Ionen in Metallen.

A. E. Caswell, Tests of thermo-electric formulae based on bismuth and bismuth-tin alloys. Phys. Rev. 7, 269—277, 1916.

R. Fürstenau, Über den elektrischen Widerstand des Selens. Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 184—186, 1916.

H. Greinacher, Licht und Elektrizität im Selen. Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 117—134, 1916.

I. Langmuir, Heat conductivity of tungsten at high temperatures and the Wiedemann-Franz-Lorenz relation. Phys. Rev. 7, 151—152, 1916.

A. March, Zur Elektronentheorie der Metalle. Ann. d. Phys. 49, 710—724, 1916.

B. Pogány, Über spezifischen Widerstand und optische Konstanten dünner Metallschichten. Ann. d. Phys. 49, 531—568, 1916.

G. E. Washburn, Der Widerstand des Graphits in Richtung der Hauptkristallachse und seine Änderung durch Magnetisierung. 45 S. Berlin 1914.

A. Weissenberger, Über die Thermokraft und Elektrizitätsleitung variabler Leiter. Beiträge zur Elektronentheorie. Ann. d. Phys. 49, 481—530, 1916.

P. J. Wold, The Hall effect and allied phenomena in tellurium. Phys. Rev. 7, 169—173, 1916.

5. Ionisation in Elektrolyten.

D. Holde, Die Leitfähigkeit und die elektrische Erregbarkeit flüssiger Isolatoren. Ztschr. f. Elektrochem. 22, 1—5, 1916.

The Svedberg, Über die Elektrizitätsleitung in anisotropen Flüssigkeiten. (Zweite Mitteilung.) Ann. d. Phys. 49, 437—455, 1916.

R. Wegscheider, Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren. Wien. Anz. 1916, 35—36.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

K. T. Compton, The temperature coefficient of contact potential. Phys. Rev. **7**, 209—214, 1916.

J. Kasarnowsky, Die Stellung des Tellurs und Selens in der Voltaschen Spannungsreihe. 78 S. Diss. Zürich 1915.

R. A. Millikan, Einstein's photoelectric equation and contact electromotive force. Phys. Rev. **7**, 18—32, 1916.

E. Sarasin et **T. Tommasina,** Constation de deux faits nouveaux dans l'étude de l'effet Volta par la radioactivité induite. Arch. sc. phys. et nat. **41**, 249—251, 1916.

E. Sarasin et **T. Tommasina,** Étude de l'effet Volta par la radioactivité induite: constation de deux faits nouveaux. C. R. **162**, 291—294, 1916.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

P. P. Ewald, Zur Begründung der Kristalloptik. Ann. d. Phys. **49**, 117 bis 143, 1916.

P. D. Foote, A new relation derived from Planck's law. Phys. Rev. **7**, 224—225, 1916.

J. Ishiwara, Eine Revision des Ausdrucks für die elektromagnetische Masse des Elektrons. Proc. Tok. Math.-phys. Soc. **8**, 362—367, 1916.

J. Ishiwara, Über den Fundamentalsatz der Quantentheorie (Diskussion einer Abhandlung von Herrn M. Wolfke). Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **8**, 318—327, 1915.

A. Korn, Magnetische Teilchen und rotierende Teilchen. Phys. Ztschr. **17**, 112—114, 1916.

H. J. van Leeuwen, Some remarks on the hydrogen-molecule of Bohr-Debye. Proc. Amsterdam **18**, 1071—1083, 1916.

E. Merritt, Atomic models in whose behavior a magnetic field is an important factor. Phys. Rev. **7**, 285—287, 1916.

W. Nernst, Über einen Versuch, von quantentheoretischen Betrachtungen zur Annahme stetiger Energieänderungen zurückzukehren. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 83—116, 1916.

F. E. Nipher, Gravitation and electrical action. Science **43**, 472—473, 1916.

L. Page, The distribution of energy in the normal radiation spectrum. Phys. Rev. **7**, 229—240, 1916.

P. Scherrer, Die Rotationsdispersion des Wasserstoffs. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Wasserstoffmoleküls.) 47 S. Diss. Göttingen 1916.

A. Sommerfeld, Zur Theorie der Balmerschen Serie. Münch. Ber. 1915, 425—458.

A. Sommerfeld, Die Feinstruktur der Wasserstoff- und wasserstoffähnlichen Linien. Münch. Ber. 1915, 459—500.

A. Targonski, La question des sous-electrons et le mouvement brownien dans les gaz. Arch. sc. phys. et nat. **41,** 181—208, 1916.

W. Wilson, The quantum of action. Phil. Mag. **31,** 156—162, 1916.

M. Wolfke, Strahlungseigenschaften des Debyeschen Modells eines Wasserstoff-Moleküls. Phys. Ztschr. **17,** 71—72, 1916.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

E. Drago, Sull' attrito interno del nichel in campo magnetico variabilo. Cim. **10,** 448—457, 1915.

P. Duhem, Sur l'hypothèse de Faraday et de Mossotti et sur certaines conditions vérifiées au contact de deux diélectriques. C. R. **162,** 409 bis 413, 1916.

A. Einstein, Ein einfaches Experiment zum Nachweis der Ampèreschen Molekularströme. Verh. d. D. Phys. Ges. **18,** 173—177, 1916.

G. J. Elias, On the reversible change of the remanent magnetisation with the temperature. Proc. Amsterdam **18,** 1068—1071, 1916.

R. Gans, Statistische Theorie des Dia-, Para- und Metamagnetismus. Ann. d. Phys. **49,** 149—178, 1916.

D. Holde, Die Leitfähigkeit und die elektrische Erregbarkeit flüssiger Isolatoren. Ztschr. f. Elektrochem. **22,** 1—5, 1916.

A. Korn, Magnetische Teilchen und rotierende Teilchen. Phys. Ztschr. **17,** 112—114, 1916.

G. Messtorf, Eine Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten flüssiger Körper mit Hilfe von Resonanzerscheinungen frei schwingender Spulen. 30 S. Diss. Frankfurt a. M. 1915.

M. Ziegler, Untersuchung der kristallmagnetischen Eigenschaften des Pyrrhotins. 55 S. Diss. Zürich 1915.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

H. Augustin, Über die Dichte des flüssigen Wasserstoffs, den Brechungsexponenten und die Dispersion des flüssigen Wasserstoffs und des flüssigen Stickstoffs. Ztschr. f. kompr. u. flüss. Gase **18,** 1—6, 1916.

R. H. Callow, W. C. Mc C. Lewis and **G. Nodder,** Studies in catalysis. Part III. Preliminary measurements of the infra-red absorption spectra of hydrogen chloride, potassium chloride and methyl acetate in aqueous solution. Journ. Chem. Soc. **109,** 55—67, 1916.

P. P. Ewald, Zur Begründung der Kristalloptik. Ann. d. Phys. **49,** 117 bis 143, 1916.

W. Gerlach, Bemerkung über die Konstante der Gesamtstrahlung eines schwarzen Körpers. Notiz zu der gleichnamigen Abhandlung des Herrn W. W. Coblentz. Phys. Ztschr. **17,** 150—151, 1916.

K. S. Gibson, The effect of temperature upon the coefficient of absorption of certain glasses of known composition. Phys. Rev. **7,** 194—202, 1916.

G. E. Gibson and **W. L. Argo,** The absorption spectra of the blue solutions of sodium and magnesium in liquid ammonia. Phys. Rev. **7**, 33 bis 48, 1916.

A. Heydweiller u. **O. Grube** †, Über physikalische Eigenschaften von Lösungen in ihrem Zusammenhang. V. Ultraviolette Dispersion von Salzen in Wasser. Ann. d. Phys. **49**, 653—670, 1916.

E. R. Hyde, Bestimmung der wahren Temperatur fester Körper aus dem Schnittpunkt der logarithmischen Isochromaten im sichtbaren Spektrum. Ann. d. Phys. **49**, 144—148, 1916.

L. R. Ingersoll, The measurement of optical rotation in the infra-red spectrum. Phys. Rev. **7**, 284, 1916.

I. Langmuir, Radiation from tungsten filaments and the mechanical equivalent of light. Phys. Rev. **7**, 152—154, 1916.

A. R. Meyer, Über das sogenannte mechanische Äquivalent des Lichtes und den schwarzen Körper als Lichtquelle bei verschiedenen Temperaturen. Elektrot. Ztschr. **37**, 142—145, 157—160, 1916.

H. Miething, Über das Absorptionsvermögen des Aluminiumoxyds. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 201—212, 1916.

L. Page, The distribution of energy in the normal spectrum. Phys. Rev. **7**, 229—240, 1916.

T. Peczalski, Loi de rayonnement intégral et le rendement lumineux des métaux à hautes températures. C. R. **162**, 294—296, 1916.

T. Peczalski, Equivalence mécanique de la lumière d'une lampe à incandescence. C. R. **162**, 168–171, 1916.

B. Pogány, Über spezifischen Widerstand und optische Konstanten dünner Metallschichten. Ann. d. Phys. **49**, 531—568, 1916.

K. Pretz, Die ultraviolette Absorption einiger Derivate des Benzols. 38 S. Diss. Bonn 1915.

K. Schlich, Untersuchungen zur Bestimmung der Konstanten der elliptischen Polarisation und ihrer Dispersion von Zerstäubungsspiegeln verschiedener Dicke. 29 S. Diss. Halle 1914.

W. Schmidt, Das Ausstrahlungs- und Reflexionsvermögen des Wassers. Met. Ztschr. **33**, 111—120, 1916.

M. Schubert, Reflexionsmessungen im Ultraroten. 46 S. Diss. Breslau 1915.

Ch. H. Skinner, On the optical properties of an isolated crystal of selenium. Phys. Rev. **7**, 285, 1916.

W. Voigt, Flüssige Kristalle und anisotrope Flüssigkeiten. Phys. Ztschr. **17**, 76—87, 128--135, 152—161, 1916.

C. Zakrzewski, Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. George Jaffé u. d. T.: „Zur Theorie der Lichtabsorption in Metallen und Nichtleitern". Ann. d. Phys. **49**, 456, 1916.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

E. C. C. Baly, A theory of absorption, fluorescence and phosphorescence. Astrophys. Journ. **42**, 4—71, 1915.

P. Breteau, Sur le sulfure de calcium phosphorescent. Bull. soc. chim. **19**, 76—79, 1916.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

. **Becker,** Bericht über Elektrizitätsleitung und Lichtemission metalldampfhaltiger Flammen. Jahrb. d. Rad. u. El. **18,** 139—260, 1916.

E. G. Bilham, On the wave lengths of iron arc lines in the neighborhood of the calcium *H* and *K* lines. Astrophys. Journ. **42,** 469—472, 1915.

E. G. Bilham, On a comparison of the arc and spark spectra of nickel produced under pressure. Phil. Mag. **31,** 163—170, 1916.

C. D. Child, The production of light by the recombination of ions. Phil. Mag. **31,** 139—143, 1916.

F. E. Fowle, The transparency of aqueous vapor. Astrophys. Journ. **42,** 394—411, 1915.

J. Franck u. G. Hertz, Über die relative Intensität der Gasspektra bei der Glimmentladung in Gasgemischen. Verh. d. D. Phys. Ges. **18,** 213—220, 1916.

W. H. Julius, Anomalous dispersion and Fraunhofer lines. Astrophys. Journ. **43,** 43—66, 1916.

J. C. Mc Lennan, On the single-line spectra of magnesium and other metals and their ionising potentials. Proc. Roy. Soc. **92,** 305—312, 1916.

E. P. Lewis, The ultra-violet spectrum of krypton. Astrophys. Journ. **43,** 67—72, 1916.

N. Lockyer and H. E. Goodson, On the oxy-hydrogen flame spectrum of iron. Proc. Roy. Soc. **92,** 260—265, 1916.

W. Mandersloot, Das Emissionsspektrum zweiatomiger Verbindungsgase im ferneren Ultrarot. Ann. d. Phys. **49,** 725—730, 1916.

M. Planck, Bemerkung zur quantentheoretischen Deutung der Rubens-Hettnerschen Spektralmessungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **18,** 168—172, 1916.

P. E. Robinson, The spectra of cathode metals. Astrophys. Journ. **42,** 473—478, 1915.

H. Rubens u. G. Hettner, Das Rotationsspektrum des Wasserdampfes. Verh. d. D. Phys. Ges. **18,** 154—158, 1916.

A. Sommerfeld, Zur Theorie der Balmerschen Serie. Münch. Ber. 1915, 425—458.

A. Sommerfeld, Die Feinstruktur der Wasserstoff- und wasserstoffähnlichen Linien. Münch. Ber. 1915, 459—500.

J. Stark, Das neutrale Atom und das positive Atomion als Träger des Banden- und des Serienspektrums des Wasserstoffs. Ann. d. Phys. **49,** 179—200, 1916.

J. Stark, Beobachtungen über den zeitlichen Verlauf der Lichtemission in Spektralserien. Ann. d. Phys. **49,** 731—768, 1916.

H. S. Uhler and R. A. Patterson, The structure of the third cyanogen band and the associated tails. Astrophys. Journ. **42,** 434—468, 1915.

M. Wolfke, Strahlungseigenschaften des Debyeschen Modells eines Wasserstoffmoleküls. Phys. Ztschr. **17,** 71—72, 1916.

R. W. Wood and R. Fortrat, The principal series of sodium. Astrophys. Journ. **43,** 73—80, 1916.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

L. Chaumont, Recherches expérimentales sur le phénomène electrooptique de Kerr et sur les méthodes servant à l'étude de la lumière polarisée elliptiquement. Ann. de phys. **5**, 17—78, 1916.

P. S. Epstein, Zur Theorie des Starkeffekts. Phys. Ztschr. **17**, 148—150 1916.

W. M. Hicks, A notation for Zeeman patterns. Phil. Mag. **31**, 171—173, 1916.

S. S. Richardson, Magnetic rotatory dispersion in relation to the electron theory. Part. I. The determination of dispersional periods. Phil. Mag. **31**, 232—256, 1916.

P. Scherrer, Die Rotationsdispersion des Wasserstoffs. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Wasserstoffmoleküls.) 47 S. Diss. Göttingen 1916.

A. Sommerfeld, Zur Theorie der Balmerschen Serie. Münch. Ber. 1915, 425—458.

A. Sommerfeld, Die Feinstruktur der Wasserstoff- und wasserstoffähnlichen Linien. Münch. Ber. 1915, 459—500.

C. Sonaglia, Sulla legge di Lo Surdo. Lincei Rend. **24**, 621—624, 1915.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

C. G. Barkla and **J. G. Dunlop,** Note on the scattering of X-rays and atomic structure. Phil. Mag. **31**, 222—231, 1916.

P. Debye u. P. Scherrer, Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. Gött. Nachr. 1916.

A. H. Forman, The effect of magnetization on the opacity of iron to Röntgen rays. Phys. Rev. **7**, 119—124, 1914.

W. S. Gorton, The X-ray spectrum of tungsten. Phys. Rev. **7**, 203—208, 1916.

H. Haga and **F. M. Jaeger,** The symmetry of the Röntgen-patterns of monoclinic crystalls. Proc. Amsterdam **18**, 1201—1205, 1916.

E. Höpner, Experimentelle Ermittlung der Zahl der Elektronen, die eine Metallscheibe bei Bestrahlung mit äußerst schwachen Röntgenstrahlen in der Minute emittiert. 36 S. Diss. Greifswald 1916.

A. W. Hull, The maximum frequency of X-rays at constant voltages between 30000 and 100000. Phys. Rev. **7**, 156—158, 1916.

H. Seemann, Röntgenspektroskopische Methoden ohne Spalt. Ann. d. Phys. **49**, 470—480, 1916.

M. Siegbahn, Über eine neue Serie (l-Reihe) in den Hochfrequenzspektren der Elemente. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 150—153, 1916.

M. Siegbahn, Relations between the K and L series of the high-frequency spectra. Nat. **96**, 670, 1916.

M. Siegbahn u. E. Friman, Über die Hochfrequenzspektra (L-Reihe) der Elemente Polonium, Radium, Thor und Uran. Phys. Ztschr. **17**, 61—62, 1916.

M. Siegbahn u. **E. Friman,** Über die Hochfrequenzspektra der Elemente *As—Rh*. Ann. d. Phys. **49**, 611—615, 1916.

M. Siegbahn u. **E. Friman,** Über die Hochfrequenzspektra (*L*-Reihe) der Elemente Tantal bis Wismut. Ann. d. Phys. **49**, 616—624, 1916.

M. Siegbahn u. **W. Stenström,** Über die Hochfrequenzspektra (*K*-Reihe) der Elemente *Cr* bis *Ge*. Phys. Ztschr. **17**, 48—51, 1916.

E. Wagner, Über vergleichende Raumgittermessungen an Steinsalz und Sylvin mittels homogener Röntgenstrahlen und über deren exakte Wellenlängenbestimmung. Ann. d. Phys. **49**, 625—649, 1916.

D. L. Webster, The emission quanta of characteristic *X*-rays. Proc. Nat. Acad. **2**, 90—94, 1916.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

K. v. Auwers, Spektrochemische Notizen. Chem. Ber. **49**, 827—834, 1916.

C. G. Barkla and **J. G. Dunlop,** Note on the scattering of *X*-rays and atomic structure. Phil. Mag. **31**, 222—232, 1916.

A. van den Broek, A relation between atomic weights and radioactive constants. Nat. **96**, 677, 1916.

J. C. Dean, Mysteries of matter. Some of the marvels of the properties and constitution of the atom. Chem. News **113**, 115—116, 1916.

A. Debierne, Considérations sur le mécanisme des transformations radioactives et la constitution des atomes. Ann. de phys. **4**, 323—345, 1915.

W. Kossel, Über Molekülbildung als Frage des Atombaus. Ann. d. Phys. **49**, 229—362, 1916.

H. J. van Leeuwen, Some remarks on the hydrogen-molecule of Bohr-Debye. Proc. Amsterdam **18**, 1071—1083, 1916.

E. Merritt, Atomic models in whose behavior a magnetic is an important factor. Phys. Rev. **7**, 285—287, 1916.

F. Paneth, Über den Element- und Atombegriff in Chemie und Radiologie. Ztschr. f. phys. Chem. **91**, 171—198, 1916.

J. Stark, Das neutrale Atom und das positive Atomion als Träger des Banden- und des Serienspektrums des Wasserstoffs. Ann. d. Phys. **49**, 179—200, 1916.

L. Zehnder, Ein Atommodell. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 131—138, 1916.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

J. D. Morgan, Notes on the ignition of explosive gas mixtures by electric sparks. Electrician **76**, 536—538, 1916.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

J. H. Ellis, The chemical activity of the ions of hydrochloric acid determined by electromotive force measurements. Proc. Nat. Acad. **2**, 83—87, 1916.

F. Foerster, Über Passivitäts- und Verzögerungserscheinungen bei anodi-

scher Entladung der Halogenionen und bei kathodischer Entladung der Ionen der Eisenmetalle. (Nach Versuchen von A. Tenne, F. Herrschel, M. Schade und W. von Escher.) Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 85–102, 1916.

J. A. Muller, Sur l'électrolyse d'une solution aqueuse d'orthosulfoantimonite de potassium et sur la constitution de ce composé. Bull. soc. chim. 19, 3–8, 1916.

B. L. Vanzetti, Elettrolisi di acidi organici: acido fenilpropiolico. Lincei Rend. **24**, 533–536, 1915.

A. Winterling, Das anodische Verhalten von Tellur. 62 S. München 1915.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

A. Coehn u. G. Sieper, Über Bildung und Zersetzung des Kohlendioxyds im ultravioletten Licht. Ztschr. f. phys. Chem. **91**, 347–381, 1916.

J. M. Eder, Über farbenempfindliche Platten zur Spektrumphotographie im Infrarot, Rot, Gelb und Grün. Wien. Ber. **124**, 231–240, 1915.

E. Warburg, Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. VI. Photolyse des Bromwasserstoffs. Berl. Ber. 1916, 314–329.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

A. van den Broek, A relation between atomic weights and radioactive constants. Nat. **96**, 674, 1916.

A. Debierne, Considérations sur le mécanisme des transformations radioactives et la constitution des atomes. Ann. de phys. **4**, 323–345, 1915.

A. Debierne, Sur les lois des transformations radioactives. Ann. de phys. **4**, 309–322, 1915.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

A. Jahn, Über Diffusion von Radiumemanation in wasserhaltiger Gelatine. 36 S. Diss. Halle 1914.

S. C. Lind, The atomic weight of radium emanation (niton). Science **43**, 464–465, 1916.

St. Loria, Über die Verflüchtigung kondensierter Emanationen (Thoriumemanation). Wien. Ber. **124**, 829–841, 1915.

Ch. L. Parsons, R. B. Moore, S. C. Lind and O. C. Schaefer, Extraction and recovery of radium, uranium and vanadium of carnotite. Chem. News **113**, 79–81, 1916.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

S. J. M. Allen, The radioactive deposit from the atmosphere on an uncharged wire. Phys. Rev. **7**, 133–138, 1916.

R. R. Ramsay, The cause of the variation of the emanation content of spring water. Phys. Rev. **7**, 284, 1916.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

13. Band. Jahr 1916. Heft 4.

Originalabhandlungen.

Beiträge zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in Metallen und Legierungen[1]).

Von **Carl Benedicks.**

Mit 18 Figuren.

Einleitung.

Der zweite Teil von L. Boltzmanns monumentalen „Vorlesungen über Gastheorie", wo die kinetische Gastheorie zu gewissem Abschluß gebracht wurde, erschien im Jahre 1898. Es lag nahe, zu untersuchen, ob die wichtigen Vorstellungen, bzw. mathematischen Formeln, die in diesem Werke gegeben wurden, nicht auch auf anderem Gebiete angewandt werden konnten. Tatsächlich erschien kurz nachher die gaskinetische Elektronentheorie der metallischen Elektrizitätsleitung, und zwar in Arbeiten von E. Riecke (1898), P. Drude (1899), J. J. Thomson u. a. Die Hoffnungen, die man anfangs an diese Theorie knüpfte, sind indessen, soweit es sich um die Elektrizitätsleitung handelt, nicht oder doch kaum in Erfüllung gegangen[2]). Eigentlich ist es wenig befremdend, wenn Vorstellungen, die aus einem Gebiet geschöpft sind, auf einem anderen, fremden Gebiet nicht passen.

Im Gegenteil läßt sich wohl erwarten, daß eine Theorie der metallischen Leitung nur aus einem eingehenden Studium der einschlägigen experimentellen Tatsachen zu gewinnen ist.

In dieser Überzeugung wurde zunächst eine eingehende Behandlung aller so vollständig wie nur möglich gesammelten Angaben über die Elektrizitätsleitung der Elemente vorgenommen; es wurde das

1) Teilweise umgearbeitete und verkürzte Übersetzung einer in schwedischer Sprache erschienenen Arbeit in Svensk Kemisk Tidskrift 27, 136ff., 1915 und 1916.

2) Vgl. z. B. J. Stark, dieses Jahrb. 9, 188, 1912.

Material an der Hand der chemischen Charaktere diskutiert. Es hat sich dabei herausgestellt, daß recht übersichtlich qualitative Beziehungen gewonnen werden konnten, die auch quantitativ ausgebaut werden konnten.

Es werden weiter hauptsächlich zwei für die Elektrizitätsleitung der Legierungen fundamentale Probleme behandelt: 1. die Leitung in metallischen Aggregaten, wo eine neue experimentelle Methode zur Anwendung gelangt, und 2. die Leitung in metallischen Mischkristallen, wo unter anderem eine neue empirische Formel für den Zusatzwiderstand hergeleitet wird.

I. Untersuchungen über die Elektrizitätsleitung der Metalle.

§ 1. Neue Bestimmungen.

Um ein möglichst umfassendes Beobachtungsmaterial zu erhalten, wurden Bestimmungen vorgenommen an den seltenen Metallen Cer (nur sehr unreines Material früher untersucht), Lanthan, Praseodym, Neodym (sowie an Germanium, Ruthenium und Uran, wo das Material jedoch nur Mindestwerte der Leitfähigkeit ergeben konnte). Das Resultat dieser Bestimmungen ist schon früher mitgeteilt worden [1]) mit Ausnahme der Untersuchung von Lanthan. Nach einer von E. Herlin im hiesigen Laboratorium ausgeführten Bestimmung ist der spezifische Widerstand bei 18° C für Lanthan, von W. Muthmann in München hergestellt,

$$\sigma = 59{,}5 \text{ Mikrohm pr. cm/cm}^2$$

$$(\text{spez. Leitvermögen } \varkappa = 0{,}0168 \cdot 10^6/\text{Ohm}).$$

Für die benutzte Methode sei auf die angegebene Veröffentlichung hingewiesen.

§ 2. Zusammenstellung des vorliegenden Beobachtungsmaterials.

Von einer tabellarischen Zusammenstellung der für 44 metallisch leitende Grundstoffe vorliegenden Bestimmungen sei hier abgesehen, da für die weitere Diskussion die Genauigkeit der im folgenden gegebenen graphischen Darstellungen genügt.

1) C. Benedicks, Int. Zeitschr. f. Metallographie 7, 225, 1915.

§ 3. Elektrizitätsleitung der Grundstoffe und das periodische System.

A. Spezifische Leitfähigkeit: komplizierte Eigenschaft.

Bezüglich eventueller Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und periodischem System scheint bis jetzt nichts Sicheres bekannt zu sein[1]) (dies wurde, wie wir finden werden, ohne Berechtigung auf den verschleiernden Einfluß von Verunreinigungen zurückgeführt).

Bei der Wahl zwischen spezifischem Leitwiderstand und spezifischer Leitfähigkeit werden wir bei den Grundstoffen die letztere vor-

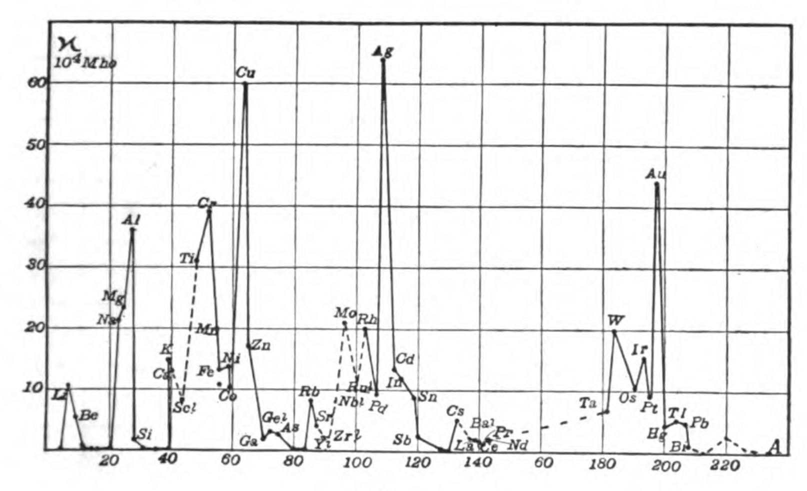


Fig. 1.

ziehen, weil dann vermieden wird, daß die betrachtete Größe (praktisch) unendliche Werte annimmt.

Werden nun die spezifischen Leitfähigkeiten als Ordinaten, die Atomgewichte als Abszissen angetragen, ergibt sich ein Schaubild (Fig. 1) derselben Art wie dasjenige, das neuerdings von W. Biltz[2]) mit unvollständigerem Beobachtungsmaterial gegeben wurde.

Die Figur ist sehr unübersichtlich; wenn einfache Beziehungen zur Atomvolumenkurve vorhanden sind, müssen sie als stark verschleiert bezeichnet werden. Die guten Leiter *Ag* und *Cu* unterscheiden sich

---

1) G. Rudorf, Das periodische System, Hamburg und Leipzig 1904, S. 175.

2) W. Biltz, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 613, 1913.

stark von den anderen Metallen. Während sonst die Alkalimetalle höhere Leitfähigkeit besitzen als die benachbarten alkalischen Erdmetalle (*Li* > *Be*, *K* > *Ca*, *Rb* > *Sr*, *Cs* > *Ba*?), ist eine entschiedene Ausnahme vorhanden: *Na* < *Mg*.

Es scheint demgemäß die spezifische Leitfähigkeit keine einfach zu behandelnde Eigenschaft zu sein.

B. Atomare Leitfähigkeit: einfachere Eigenschaft.

Es fragt sich, ob es vielleicht — etwa in Analogie mit der elektrolytischen Leitfähigkeit — nicht rationeller wäre, mit einer auf dieselbe Anzahl von Atomen bezogenen Leitfähigkeit zu rechnen, die wir

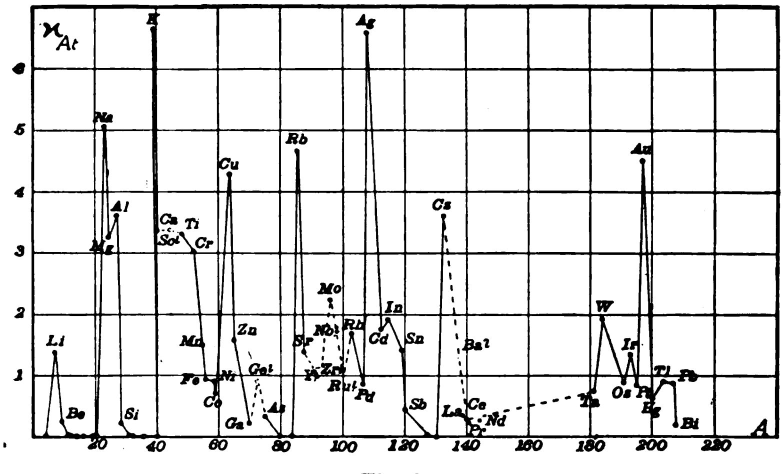


Fig. 2.

als „atomare Leitfähigkeit" oder „Leitfähigkeit pro Atom" bezeichnen wollen. Wir erhalten die atomare Leitfähigkeit, $\varkappa_{\mathrm{At}}$, indem die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ durch die relative Anzahl Atome pr. ccm dividiert wird, d. h. durch den Quotienten s/A aus spezifischem Gewicht s und Atomgewicht A:

$$\varkappa_{\mathrm{At}} = \varkappa \frac{A}{s}. \tag{1}$$

Eine graphische Darstellung von atomarer Leitfähigkeit gegen Atomgewicht (Fig. 2) läßt eine im Vergleich mit Fig. 1 einigermaßen verbesserte Regelmäßigkeit hervorgehen. Es liegen nunmehr die Maxima, der Fig. 2, in deutlicher Beziehung zur Atomvolumenkurve, einmal bei ihren Maxima (*Li*, *Na*, *K*...), weiter in der Nähe ihrer

Minima (*Al*, *Cu*, *Ag*, *Au*). Bemerkenswert ist, daß nunmehr die oben erwähnte Ausnahme für *Na* und *Mg* nicht mehr vorhanden ist: ausnahmslos ist die atomare Leitfähigkeit der Alkalimetalle höher als diejenige der betreffenden alkalischen Erdmetalle.

Überhaupt ergeben in Fig. 2 die Grundstoffe kleinere gegenseitige Abweichungen als in Fig. 1, was ganz besonders darin hervortritt, daß *Ag* und *Cu* ihre leitende Ausnahmestellung verloren haben: in der Tat besitzt *K* die höchste Leitfähigkeit pro Atom, erst an zweiter Stelle kommt *Ag*, und *Cu* nur in der sechsten.

Wenn demgemäß wegen der größeren Gleichförmigkeit und Regelmäßigkeit $\varkappa_{At}$ als eine leichter zu behandelnde Größe hervortritt als $\varkappa$ [1]), kann trotzdem nicht geleugnet werden, daß auch Fig. 2 ein recht unübersichtliches Bild ergibt, wie man es durch mehrere einander überlagernde Funktionen zu erhalten pflegt.

C. Empirische Gesetzmäßigkeiten.

Wir werden demgemäß eine Zergliederung nach den Vertikalreihen des periodischen Systems (Fig. 3a, b, c) vornehmen. Es ergibt die recht überraschende Tatsache, daß durch sämtliche Grundstoffe einer Vertikalreihe sich Kurven von genau demselben allgemeinen regelmäßigen Grundtypus ziehen lassen. Als deutliche Beispiele mögen die Vertikalreihen *N*, *P*, *As*, *Sb*, *Bi* (Fig. 3c) oder *C*, *Si*, *Sn*, *Pb* (Fig. 3b) dienen: zuerst (bei kleinen Atomgewichten *A*) ein langsames, dann ein schnelleres Ansteigen bis zu einem gewissen Maximum; danach kommt mit steigendem *A* eine möglicherweise asymptotische Abnahme. Dieser Grundtypus tritt zwar nicht mit derselben Deutlichkeit oder Notwendigkeit in sämtlichen Reihen hervor, Kurven von diesem Typus können aber ohne jeden Zwang für sämtliche Reihen gezogen werden. Als Grenzfälle lassen sich auffassen die Reihen *Ni*, *Pd*, *Pt* und *Fe*, (*Ru*?) *Os* in der 8. Reihe, wo $\varkappa_{At}$ praktisch konstant ist.

Folgende spezielle Züge können in Kürze hervorgehoben werden.

1. Zu jeder Vertikalgruppe des periodischen Systems gehören zwei Kurven: derjenigen, die zur linken (′) Vertikalreihe [2]) (z. B. *Be*, *Mg*...)

---

1) Thermoelektrisch erhält man mit $\varkappa_{At}$ weitgehende Analogien, nicht aber mit $\varkappa$, was für die Zweckmäßigkeit des Begriffes $\varkappa_{At}$ spricht.

2) Die Stellung links oder rechts in den verschiedenen Vertikalgruppen — die ja von manchem Chemiker ganz willkürlich vorgenommen wird — ist dabei diejenige, die von mir früher (Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 41, 1904) als rationell angegeben wurde; sie wurde mit der Atomvolumenkurve als Richtschnur gewonnen (übereinander stehende Elemente haben in dieser Kurve dieselbe relative Stellung). In zwei Fällen (Gruppe III,

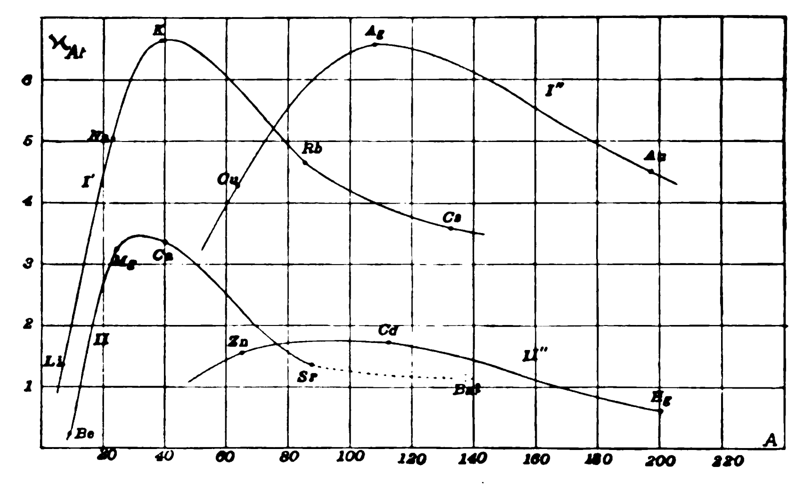


Fig. 3a.

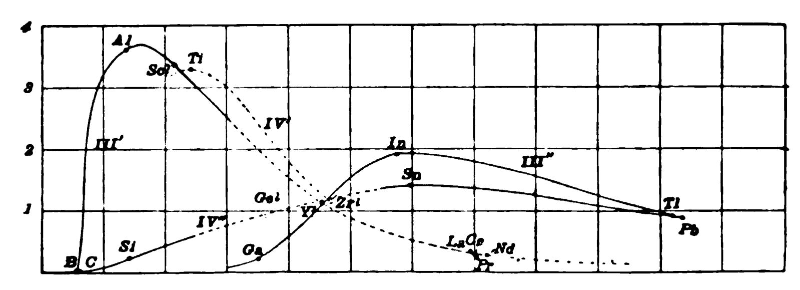


Fig. 3b.

(146) 11

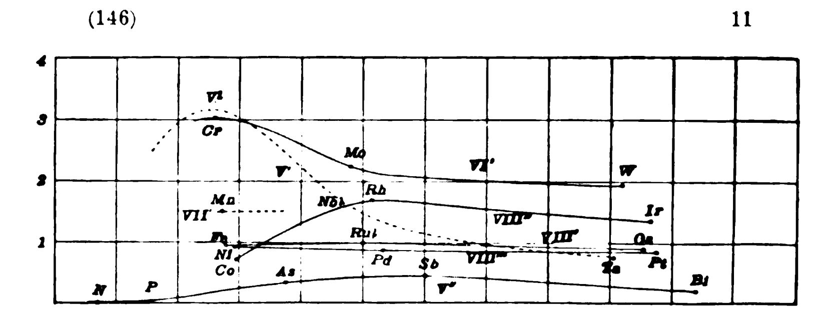


Fig. 3c.

gehört, kommt ein etwas höheres und schärferes Maximum zu als der zur rechten (″) Vertikalreihe gehörigen (z. B. *Zn*, *Cd*, *Hg*).

2. Die Maxima der linken Reihen (′) stehen ausnahmslos in der 3. Horizontalreihe, diejenige der rechten Reihen (″) dagegen ausnahmslos in der 6. Horizontalreihe.

3. Die Differenz zwischen den Maxima der linken und der rechten Reihen scheint mit steigender Valenz der Gruppe zuzunehmen.

D. Theoretische Folgerungen.

Wollen wir jetzt zusehen, ob diese empirischen Gesetzmäßigkeiten irgendwelche Schlüsse erlauben betreffend der Frage, welche Faktoren in erster Linie die atomare Leitfähigkeit der Elemente beeinflussen.

An die Spitze stellen wir die Bemerkung, daß unter sämtlichen Metallen Kalium die höchste atomare Leitfähigkeit besitzt; überhaupt kommt den Alkalimetallen eine recht hohe $\varkappa_{At}$ zu. Chemisch sind diese Metalle ja dadurch gekennzeichnet, daß sie stets einwertige, mit steigendem Atomgewicht immer positivere Ionen bilden (hohe Elektro-

bzw. IV) gestattete die Atomvolumenkurve nicht zu entscheiden, ob gewisse Elemente (*B*, *Al* bzw. *C*, *Si*) links oder rechts unterzubringen seien. Es ist nun bemerkenswert, daß die jetzigen Kurven die hervorgehobene Regelmäßigkeit nur dann erhalten, wenn *B* und *Al* links (von *Sc*, *Y*, *La* gefolgt), *C* und *Si* dagegen rechts (von *Ge*, *Sn*, *Pb* gefolgt) untergebracht werden. Für die letztere Reihe spricht auch die von mir (Int. Zeitschr. f. Metallographie 7, 225, 1915) gefundene auffallende thermoelektrische Ähnlichkeit zwischen *Si* und *Ge*. Zur Erleichterung der Übersicht sei, mit der soeben erwähnten Modifikation, die a. a. O. gegebene Darstellung des periodischen Systems hier wiedergegeben.

Periodisches System der Grundstoffe, nach der Lage an der Atomvolumenkurve und (für Gruppe III und IV) mit Hinsicht auf die Elektrizitätsleitung geordnet.

	0	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII
		′	″	′	″	′	″	′	″	′	″	′	″	′	″	′ ″ ‴
		H														
1	*He*	*Li*		*Be*		*B*			*C*		*N*		*O*		*F*	
2	*Ne*	*Na*		*Mg*		*Al*			*Si*		*P*		*S*		*Cl*	
3	*A*	*K*		*Ca*		*Sc*		*Ti*		*V*		*Cr*		*Mn*		*Fe, Co, Ni*
4			*Cu*		*Zn*		*Ga*		*Ge*		*As*		*Se*		*Br*	
5	*Kr*	*Rb*		*Sr*		*Y*		*Zr*		*Nb*		*Mo*		—		*Ru, Rh, Pd*
6			*Ag*		*Cd*		*In*		*Sn*		*Sb*		*Te*		*J*	
7	*Xe*	*Cs*		*Ba*		[*La, Ce... Yb*]				*Ta*		*W*		—		*Os, Ir, Pt*
8			*Au*		*Hg*		*Tl*		*Pb*		*Bi*		—		—	
9	*Nt*	—		*Ra*		—		*Th*		—		*U*				

affinität). In der jetzigen Ausdrucksweise bedeutet dies, daß ihre Atome mit besonderer Leichtigkeit je ein Elektron abgeben können. Ebenso wie für die elektrolytische, muß dies für die metallische Leitfähigkeit von ausschlaggebender Bedeutung sein können.

Mit dieser Auffassung stimmt gut überein die nunmehr festgestellte Tatsache, daß dem am meisten positiven der seltenen Erdmetalle, *La*, auch die höchste $\varkappa_{At}$ zukommt (vgl. Fig. 3b); bei diesen Elementen sind ja die Eigenschaften im übrigen wenig verschieden.

Nach dieser Auffassung würde man zunächst erwarten, daß die atomare Leitfähigkeit in der Reihe I′, der Alkalimetalle, eine immer zunehmende wäre, da dies mit der Elektroaffinität durchgehends der Fall ist. Dies ist nun aber nur bis *K* zutreffend. Also muß außerdem wenigstens noch ein Faktor ausschlaggebend sein.

Als Resultat der eingehenden Diskussion, die hier fortgelassen werden kann, ergibt sich folgendes.

Die atomare Leitfähigkeit eines Grundstoffes ist hoch (bzw. „das Atom leitet gut") in dem Maße wie das Atom 1. (einwertig ist und) hohe Elektroaffinität besitzt; 2. seinen Nachbarn nahe liegt (Atomvolumen bzw. Kovolumen gering); 3. nicht zu großes Atomgewicht besitzt.

E. Weiteres zur Kritik der gaskinetischen Elektronentheorie, neue Auffassung.

Diese nur qualitativen Schlußfolgerungen können wohl an sich nur geringes Interesse beanspruchen. Wichtig ist jedoch wenigstens Punkt 2; denn nach der Auffassung der gaskinetischen Elektronentheorie muß man gerade das Umgekehrte erwarten (je geringer der dem Elektronengas verfügbare Raum, um so geringer muß unter sonst gleichen Umständen die Leitfähigkeit herausfallen).

Es zeigt sich also schon in diesem Punkte eine auffallende Diskrepanz zwischen der gaskinetischen Theorie und den empirischen Tatsachen.

Hier ist jedoch der Einwand zu erwarten: Hat doch neuerdings A. March[1]), auf die gaskinetische Theorie gestützt, unter Hinzuziehen der Quantenhypothese, zeigen können, daß jene Annäherung der Atome eines gegebenen Metalls, die bei allseitigem Druck stattfindet, eine Vermehrung des Widerstandes theoretisch verursachen muß, die sogar eine nicht zu unterschätzende quantitative Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Lisell und Williams hervorgehen läßt (Ausnahme nur für *Bi*). Die Antwort ist diese: Leider hat der geehrte Verfasser nicht die genannten Originalbeobachtungen benutzt, sondern nur die

1) A. March, Ann. d. Phys. (4) **49**, 710, 1916.

von K. Baedeker[1]) gegebene Zusammenstellung, und hat dabei übersehen, daß Baedekers Tabelle V durchgehends von einem Zeichenfehler entstellt worden ist. Was als ziemlich gute quantitative Übereinstimmung gedeutet werden könnte, stellt demgemäß eine flagrante Unstimmigkeit dar (Ausnahme *Bi*).

Von jeder Theorie der Leitung der Metalle muß gefordert werden, daß sie im allgemeinen eine verbesserte Leitung ergibt, wenn die Atomabstände abnehmen.

Die am nächsten liegende Auffassungsweise, die dieser Forderung genügt, scheint mir die Annahme, daß gaskinetisch freie Elektronen im Metall überhaupt nicht existieren, sondern daß die Leitung dadurch zustandekommt, daß die Elektronen unter Einwirkung des elektrischen Feldes von Atom zu Atom übergehen bei dem Zusammenstoße der Atome.

Die Einfachheit dieser Annahme, die wir hier als „Kontaktauffassung“ [2]) bezeichnen wollen, kann m. E. kaum geleugnet werden. Die Frage ist eigentlich nur, ob es berechtigt ist, Zusammenstöße der Atome der festen Körper anzunehmen. Wegen der tiefgreifenden Bedeutung dieser Frage sei hier ihrer etwas näher gedacht [3]).

Die Theorien der Kristallstruktur sind ja mathematisch-formaler Art; sie sprechen nichts aus über die Ursache davon, daß ein gewisses Punktgitter ein Gleichgewichtszustand sein kann. Um trotz der starken gegenseitigen Anziehung der Atome das Vorhandensein eines Gleichgewichtszustandes erklären zu können, hat man — im allgemeinen stillschweigend — angenommen, daß bei größerer Annäherung (als der durchschnittliche Abstand zweier Atomzentra) gewisse abstoßende Kräfte zur Geltung kommen (schon früher, als es dem „Atomdurchmesser“ selbst entspricht). Diese hypothetischen Kräfte sind ausschließ-

---

1) K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. Braunschweig 1911, S. 33.

2) Vielleicht könnte diese Auffassungsweise, oder eine darauf gegründete durchgeführte Theorie, zweckmäßig als „phoretische Elektronentheorie“ bezeichnet werden; vgl. φορέω „fortwährend, wiederholt tragen;“ ἡ φορά „das Tragen, insbesondere das Abtragen“ (G. E. Benseler, Griech.-Deutsch. Schulwörterbuch 2. Aufl. Leipzig 1891) auch „Stoß (z. B. des Windes)“ (C. W. Linder och C. A. Walberg, Svenskt-grekiskt Lexikon, Upsala 1862); diese Bezeichnung würde die angenommene reine elektronische Übertragungswirkung der Atome gut in Erinnerung bringen (etwa „Fuhr“Wirkung!).

3) Vgl. C. Benedicks, Ann. d. Phys. (4) **42**, 133, (135), 1913.

lich ad hoc ersonnen, erfüllen sonst gar keine Funktion, sind übrigens vollständig unbekannt[1]).

Nun hat man ja früher auch bei den Gasen solche abstoßenden Kräfte angenommen, um die Spannkraft oder Expansibilität der Gase zu erklären[2]).

Es ist aber als eine wichtige Leistung der kinetischen Gastheorie zu bezeichnen, bewiesen zu haben, daß die Annahme solcher abstoßenden Kräfte bei den Gasen überflüssig ist (abgesehen von den Verhältnissen bei sehr kleinen Entfernungen — „Atomdurchmesser"): ihre Wirkung wird ja einfach aus dem Anprall der Atome (Moleküle) erklärt. Demgemäß stellt es eine durchaus natürliche Verallgemeinerung dar, wenn man annimmt, daß auch bei der kinetischen Theorie des festen Körpers diese scheinbaren, abstoßenden Kräfte — von denen übrigens nichts bekannt geworden ist — nur durch den der kinetischen Bewegung entsprechenden gegenseitigen Anprall der Atome vorgetäuscht werden.

Diese, wenn richtig, äußerst wichtige Auffassung führt, wie ich hervorgehoben habe[3]), einerseits 1. zu der bemerkenswerten Konsequenz, daß bei abnehmender Temperatur eine zunehmende Agglomeration der Atome stattfinden muß, bis bei den allerniedrigsten Temperaturen keine interatomare Bewegungsfreiheit überhaupt übrig bleibt, sondern unmittelbare Berührung sämtlicher Atome vorhanden ist[4]).

---

1) Es sei mir gestattet, als auch hier zutreffend, nach M. Brisson, Dictionnaire raisonné de physique, Paris 1781, T. 1, p. 507, zu zitieren: N'est-ce pas supposer des attractions et des répulsions selon le besoin qu'on en a, et tout-à-fait gratuitement?

2) Vgl. etwa die gesunde Kritik der hypothetischen, als Elastizitätserklärung angenommenen „subtilen Luft", in P. v. Musschenbroek, Essai de physique, Tome 1, Leyden 1739, p. 232.

3) C. Benedicks a. a. O.

4) Diese Konsequenz, die keine bekannten physikalischen Prinzipien verletzen dürfte — daß die festen Körper immer einatomig sein müssen, ist kein anerkanntes physikalisches Prinzip! — ergibt, wie ich zeigen konnte, der Hauptsache nach dasselbe Resultat wie die mit der bisherigen Physik weniger übereinstimmende oder in Widerspruch stehende Quantenhypothese. — Der Einwand, der dagegen veröffentlicht worden ist — vgl. S. Valentiner, Die Grundlagen der Quantentheorie. Braunschweig 1914, S. 19 — ist schon in der ursprünglichen Arbeit abgelehnt worden: nichts verhindert, daß die Atome auch in agglomeriertem Zustande eine gewisse Eigenkompressibilität beibehalten können. Mit dem Rutherford-Bohrschen Atommodell verträgt sich die Eigenkompressibilität sehr gut; durch

Weiter ergibt sich nach dieser Auffassung 2., daß bei allen Temperaturen momentane Berührungen der Atome stattfinden müssen. Dadurch bekommen wir u. a. eine Erklärung der Wärmeleitfähigkeit der festen Stoffe, die ja bei ohne Berührung harmonisch schwingenden Atomen schwierig oder gar nicht erklärlich ist; dadurch wird es weiter möglich, die Elektrizitätsleitung in Metallen als Kontaktleitung aufzufassen, was uns hier besonders interessiert.

Wir werden später auf einige Punkte zurückkommen, die diese Kontaktauffassung in bemerkenswerter Weise stützen. Sie sei zuerst auf die vorliegende Frage angewandt worden.

F. Weitere theoretische Behandlungen.

Ein einfaches Modell der Kontaktleitung erhalten wir folgendermaßen. Ein Partikel von der Kapazität C möge reibungslos zwischen zwei leitenden Platten, die eine gewisse Potentialdifferenz haben, hin und her fliegen. Man findet leicht, daß die Leitfähigkeit $\varkappa_P$ des Partikels (invertierter Wert des Widerstandes) dargestellt wird durch die Formel

$$\varkappa_P = C \cdot \nu, \tag{1}$$

wo ν = Schwingungszahl (Schwingungen pro Sek.). Diese Formel gilt unverändert, wenn das Modell, der Länge nach, ausgedehnt wird, so daß sie eine noch so große Anzahl symmetrisch (synchron) bewegter Partikeln umfaßt (und die Platten also sehr weit getrennt werden). Der Breite nach kann es ebenso ohne weiteres mit neuen, synchron schwingenden Partikeln begabt werden. Das so erweiterte Modell, für welches (1) noch gültig bleibt, entspricht nun ziemlich gut der Kontaktauffassung. Unter der Annahme, daß sie auch der wirklichen Elektrizitätsleitung in einem Metall entspricht, werden wir schreiben können

$$\varkappa_{At} = C \cdot \nu, \tag{2}$$

d. h. die Schwingungszahl (Frequenz) ν des Metalls muß demgemäß als ein Faktor der atomaren Leitfähigkeit eingehen; andererseits kommt ein Faktor C vor, den wir als (atomare) elektrische Leitungskapazität bezeichnen wollen. Diese Größe stellt etwa ein Maß der Leichtigkeit dar, mit der ein Atom Elektrizität aufzunehmen und abzugeben fähig ist; sie muß also nach dem, was oben angeführt wurde, in nächster Beziehung stehen zur Elektroaffinität des Metalls.

Th. W. Richards' wichtige Kompressibilitätsuntersuchungen wird sie geradezu gefordert.

Leider besitzen wir zur Zeit noch keinen einwandfreien, von Nebenumständen freien Ausdruck der Elektroaffinität, wenn auch die elektrolytischen Potentiale (Zersetzungsspannungen) ihr recht nahe kommen.

C kann indessen aus der atomaren Leitfähigkeit $\varkappa_{At}$ und der nunmehr wohlbekannten Schwingungszahl ν nach (2) berechnet werden.

Die dabei benutzten ν-Werte sind der sorgfältigen zusammenfassenden Arbeit von C. E. Blom [1]) entnommen.

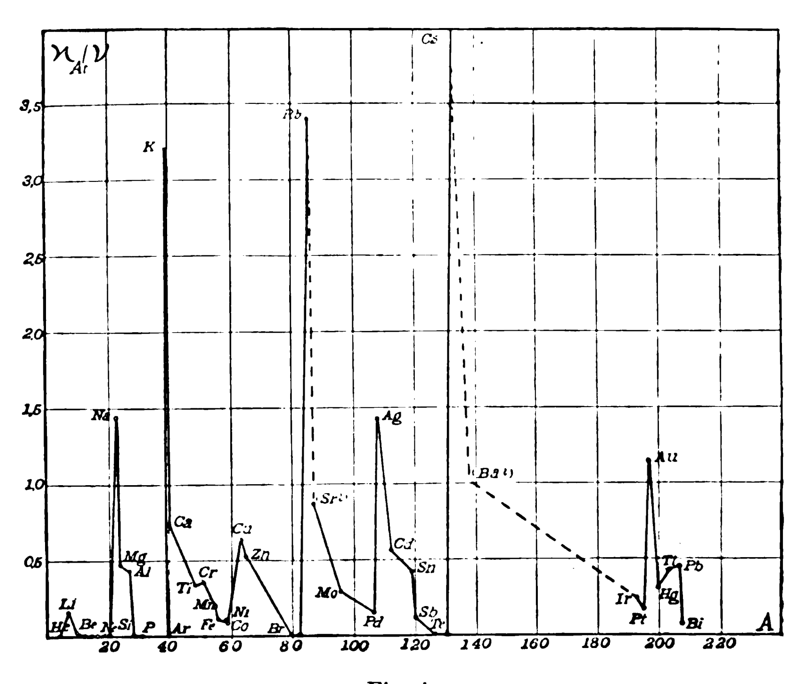


Fig. 4.

Die gefundenen Werte der Leitungskapazität $C = \varkappa_{At}/\nu$ sind in Fig. 4 wiedergegeben.

Diese Figur muß, mit Hinsicht auf einfache Regelmäßigkeit, als ein beträchtlicher Fortschritt den früheren Darstellungen gegenüber bezeichnet werden, sowohl derjenigen der spezifischen Leitfähigkeit (Fig. 1), als derjenigen der atomaren Leitfähigkeit (Fig. 2).

Am meisten fällt die nunmehr ganz klare Parallelität mit der Atomvolumenkurve auf: die Maxima der Fig. 4 (die Alkalimetalle) liegen

1) C. E. Blom, Ann. d. Phys. (4) **42**, 1397, 1913.

gegenseitig wie die Maxima der Atomvolumenkurve[1]). Demgemäß wächst *C* mit steigendem Atomgewicht — in Übereinstimmung mit der Zunahme der Elektroaffinität.

Sehr charakteristisch ist weiter die deutliche Beziehung zwischen Valenz und Leitungskapazität. *C* nimmt so gut wie ausnahmslos mit steigender Valenz ab, wie z. B. für *Na* (I), *Mg* (II), *Al* (III), *Si* (IV), *P* (V) ersichtlich.

Besonders deutlich tritt diese Beziehung zur Valenz hervor durch die in Fig. 4 (nicht aber in der Atomvolumenkurve) vorhandenen sekundären Maxima, welche scharfe Sprünge ergeben: von dem nach dem Schema VIII-wertigen Metall *Ni* zum einwertigen *Cu*, von *Pd* (VIII) zu *Ag* (I), von *Pt* zu *Au*; sowie auch durch die noch schärferen Sprünge zwischen *He* (0) zu *Li* (I) *Ne* zu *Na* usw.

Dies Hervortreten der Valenz ist in Fig. 4 so groß, daß unter sämtlichen bisher behandelten Eigenschaft-Atomgewichtskurven keine vorhanden sein dürfte, welche in so hohem Grade der Anordnung der Elemente im periodischen Schema entspricht, wie dies bei Fig. 4 der Fall ist. Ihre sekundären Maxima, bei *Cu*, *Ag*, *Au*, geben diesen Elementen eine deutliche Analogie oder Gleichstellung mit dem Alkalimetalle, eine Gleichstellung, von der, obschon stark hervortretend im Schema, in der sonst so kennzeichnenden Atomvolumenkurve jede Spur fehlt.

Unter den bisherigen Eigenschaft-Atomgewichtskurven ähnelt die *C*-*A*-Kurve am meisten, soweit mir bekannt, derjenigen der elektrolytischen Potentiale, wie sie neuerdings von W. Palmaer[2]) zusammengestellt worden ist. Diese chemische Eigenschaft (Zersetzungsspannung) gilt ja auch als der zur Zeit beste Ausdruck der Elektroaffinität. Die relative Lage der Reihe *Na*, *Mg*, *Al* (Fig. 4) findet sich z. B. in Palmaers Figur wieder, ebenso von *K*, *Ca*, *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni* u. a. Die drei sekundären Maxima (Fig. 4) kommen sehr deutlich bei der Zersetzungsspannung vor, allerdings mit dem bemerkenswerten Unterschied, daß die sekundären Maxima des Potentials den zweiwertigen Elementen *Zn*, *Cd* und (unregelmäßig) dem *Tl* entsprechen, nicht den einwertigen *Cu*, *Ag*, *Au* wie in Fig. 4. Die elektrolytische Potentialkurve drückt demgemäß die Periodizität des Schemas weniger gut aus, als die

1) Einigermaßen beruht dies jedenfalls darauf, daß die Atomvolumina in $\varkappa_{At}$ eingehen; eine Darstellung von $\varkappa \cdot v$ zeigt aber gar nicht die Regelmäßigkeit von Fig. 4, insbesondere treten dann gewisse neue Maxima (*Al*, *Cr*) noch hinzu.

2) W. Palmaer, Festschrift W. Nernst. Halle a. S. 1912, S. 332.

elektrische Leitungskapazität, aber im ganzen (und von dem logarithmischen Charakter jener Größe abgesehen) besteht eine unzweifelhafte Verwandtschaft.

Der in Fig. 4 hervortretende starke Einfluß der Valenz auf die Leitungskapazität mag anfangs merkwürdig erscheinen. Es sei jedoch hervorgehoben, daß nach der Kontaktauffassung die Sache nicht unerklärlich erscheint: wir können etwa sagen, daß die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Zusammenstoß zwischen zwei Atomen Elektrizität übergeht, eine große sein muß, wenn ein Elektron sofort überspringen kann (Valenz 1); bedeutend geringer aber, wenn die Atomkonstitution eine solche ist, daß nur eine gleichzeitige Abgabe von n Elektronen (Valenz n) oder keine stattfinden kann.

Bemerkenswert ist auch, daß dies mit gewissen Annahmen der Rutherford-Bohrschen Atommodelle[1]) sehr gut vereinbar erscheint.

Nach dem, was jetzt dargelegt worden ist, können wir die gefundene qualitative Abhängigkeit der atomaren Leitfähigkeit von Elektroaffinität, Atomvolumen (Kovolumen) und Atomgewicht (S. 358) etwas näher kennzeichnen.

$\varkappa_{At}$ kann ja nach der Kontaktauffassung als das Produkt zweier Faktoren

$$\varkappa_{At} = C \cdot \nu, \qquad (2)$$

ausgedrückt werden von denen C, die „Leitungskapazität“ (von der Dimension [Länge] im elektrostatischen System), der Elektroaffinität ziemlich nahe steht, wie diese durch die Zersetzungsspannung der Lösungen ausgedrückt wird. ν stellt die Schwingungszahl des Elements dar und läßt sich also z. B. durch die von H. Alterthum[2]) aufgestellte Formel

$$\nu = 4{,}2 \cdot 10^{11} \sqrt{\frac{1}{A \alpha V^{2/3}}}$$

(A = Atomgewicht, α = Ausdehnungskoeffizient, V = Atomvolumen) ausdrücken: Also kann geschrieben werden

$$\varkappa_{At} = C \cdot \frac{4{,}2 \cdot 10^{11}}{\sqrt[3]{V}\sqrt[2]{A\alpha}} . \qquad (3)$$

Diese Formel zeigt, daß unter sonst gleichen Umständen (d. h. bei konstantem C) die atomare Leitfähigkeit umgekehrt proportional

1) N. Bohr, Phil. Mag. [6] **26**, 1, 476, 857, 1913.
2) H. Alterthum, Ber. d. D. Phys. Ges. **15**, 68, 1913.

ist zum Atomabstand ($\sqrt[3]{V}$) und zur Quadratwurzel aus Atomgewicht und Ausdehnungskoeffizient[1]).

§ 4. Beziehungen der Leitfähigkeit zu anderen Größen.

A. Über den Einfluß der Temperatur.

Eine gewisse Vereinfachung des Problems tritt ein, wenn in (3) sowohl Atomgewicht A als Leitungskapazität C konstant gesetzt werden können, d. h. wenn ein gegebenes Metall bei (innerhalb gewisser Grenzen) variierender Temperatur betrachtet wird.

Von großem Interesse ist hier eine Untersuchung von W. Broniewski[2]) über die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands. Broniewski glaubte schließen zu können, daß der spezifische Widerstand eines gegebenen Metalls im allgemeinen proportional ist dem Kovolumen $(V-b)$, d. h. dem freien Raum zwischen den Atomen. Etwa gleichzeitig hat J. Traube[3]) darauf hingewiesen, daß die Voraussetzungen der gaskinetischen Elektronentheorie nicht zutreffend sind („Die besten Leiter für Elektrizität und Wärme zeichnen sich durch sehr kleine Kovolumina aus").

Der Befund W. Broniewskis soll sowohl bei gewöhnlicher Temperaturänderung, wie auch, in besonders interessanter Weise, bei dem Schmelzpunkte der Metalle zutreffen. Es soll nämlich nach Broniewski, wenigstens in vielen Fällen, gelten, daß die Kovolumina des geschmolzenen und des noch festen Metalls sich verhalten wie 1,9 : 1; die entsprechenden spezifischen Widerstände verhalten sich nun oft sehr annähernd wie 1,9 : 1.

Nach (3) bekommen wir als Ausdruck des spezifischen Widerstands $\sigma = 1/\varkappa$ (da $\varkappa_{At} = \varkappa V$), wenn A und C als Konstanten angenommen werden,

$$\sigma = \text{Konst.}\ V^{4/3} \alpha^{1/2}. \tag{4}$$

Dies dürfte nicht zur völligen Übereinstimmung mit W. Broniewskis Befund

$$\sigma = \text{Konst.}\ (V - b) \tag{5}$$

gebracht werden können, die Differenz ist aber geringfügig, jedenfalls im Vergleich mit derjenigen der gaskinetischen Theorie.

---

1) Wegen des Vorkommens von α kann bei gegebener Temperatur wenn gewünscht, das Kovolumen $V-b$ eingeführt werden, etwa durch die approximative Beziehung $V-b = \text{Konst.}\ \alpha V$, vgl. C. Benedicks, Z. f. anorg. Chem. **47**, 455, 1905.

2) W. Broniewski, Journ. de Chim. phys. **4**, 285, 1906.

3) J. Traube, dieses Jahrb. **3**, 184, 1906.

Eine noch viel stärkere Stütze für die Kontaktauffassung liegt in der einfachen Erklärung, welche sich ergibt für das Auftreten des supraleitenden Zustands, die große Entdeckung H. Kamerlingh Onnes[1]). Diese „Überleitung" steht ja, wie oft bemerkt, in auffälligem Widerspruch mit der gaskinetischen Auffassung. Die Kontaktauffassung ergibt ein ganz anderes Resultat. Nach der Agglomerationshypothese — von welcher sie abstammt — sind ja bei sehr niedrigen Temperaturen sämtliche Atome agglomeriert, d. h. in Kontakt. Daraus folgt, daß auch der Leitwiderstand nahezu Null werden muß, da wir ja annehmen, daß die leitenden Elektronen sich im Atom unbehindert bewegen. Diese Auffassung ergibt aber bedeutend mehr: sie erklärt den plötzlichen Übergang von supraleitendem zu gewöhnlich leitendem Zustand, welchen K. Onnes festgestellt hat, beispielsweise bei 4° K. Es ist nämlich einleuchtend, daß nach der Agglomerationshypothese der Widerstand bei von Null steigender Temperatur praktisch unmerkbar klein beibehalten wird, trotz abnehmender Agglomeration, solange noch im Metallstück ein einziger zusammenhängender Faden vorhanden ist, wo die Agglomeration, d. h. der interatomare Kontakt, noch vollständig ist. Erst in einem gewissen Moment der Temperatursteigung muß schließlich auch dieser sozusagen unendlich leitende Faden, der zunehmenden thermischen Bewegung zufolge, abgebrochen werden und der Widerstand zum normalen aufspringen. Irgendwelche andere annehmbare Erklärung der scharfen Grenze des supraleitenden Zustands ist, soviel ich weiß, noch nicht gegeben worden; die erste Auffassung K. Onnes, es handle sich um Allotropie, war wohl nur als ganz provisorisch zu bezeichnen.

B. Über den Einfluß des hydrostatischen Druckes.

Aus der gaskinetischen Theorie ist zu erwarten, wie ganz neuerdings von A. March[2]) näher ausgeführt, daß diejenige Annäherung der Atome eines Metalls, die unter erhöhtem Druck erfolgt, die Leitfähigkeit vermindern muß, da die freie Weglänge der Elektronen ja dabei abnimmt.

Wie schon oben angeführt, glaubte A. March dies durch die Beobachtungen gestützt zu finden, hat dabei aber leider übersehen, daß

---

1) H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Leiden No. 122b, **13**, 1911; 124c, **21**, 1911; 133a, b, 1913; 133d, 1913; Comptes rendus **159**, 34, 1914; Comm. Phys. Lab. Leiden 140b, **7**, 1914; 141b, **13**, 1914; 142a, **1**, 1914.

2) Vgl. S. 358.

sich in Baedekers Zusammenstellung ein Zeichenfehler durchgehends eingeschlichen hat.

Nach der Kontakthypothese dagegen muß gesteigerter Druck im allgemeinen die Leitfähigkeit erhöhen; von Chwolson, vorzugsweise von E. Lisell[1]), sowie von W. E. Williams[2]) und B. Beckman[3]) ist gezeigt worden, daß dies für alle untersuchten Metalle, außer *Bi*, tatsächlich der Fall ist. Für stark anisotrope Metalle wie *Bi* (sowie für Legierungen) dürfte man nach der Kontakthypothese möglicherweise eine Ausnahme erwarten können. Hier kann jedoch nicht näher darauf eingegangen werden.

C. Zum Gesetz von Wiedemann-Franz.

Es ist allgemein anerkannt worden, besonders durch die spezifischen Wärmeuntersuchungen der letzten Jahre, daß die nach der gaskinetischen Theorie gemachte Herleitung von Wiedemann-Franz' Gesetz (P. Drude) nicht weiter stichhaltig ist.

Nach der Kontaktauffassung bekommt man, wie schon angedeutet, eine einfache Erklärung der Wärmeleitfähigkeit der Körper überhaupt; je größer die Schwingungszahl, um so bessere Leitung sowohl von Wärme wie von Elektrizität: eine grobe Proportionalität könnte erwartet werden. Dies ist jedoch weniger zutreffend, als es vielleicht den Anschein hat. Es scheint mir, daß die Kontakthypothese an sich kaum genügt, um die annähernde Proportionalität, welche Wiedemann-Franz' Gesetz darstellt, herzuleiten. Vielmehr wäre m. E. die hohe Wärmeleitfähigkeit der guten Elektrizitätsleiter etwa durch eine innere Thomsonwärme zu erklären; ähnlich wie in einem heterogenen, ungleich temperierten Leiter durch Peltiereffekt ein gesteigerter Temperaturausgleich zustande kommt, würde wohl auch in einem homogenen, ungleich temperierten Leiter durch Thomsoneffekt ein erhöhter Temperaturausgleich zustandekommen können; die betreffenden elektrischen Ströme würden dabei zwar sehr stark, aber wohl etwa als Mikro-Wirbelströme auftreten, so daß man ihre Existenz bis jetzt noch nicht hat feststellen können[4]).

1) E. Lisell, Om tryckets inverkan på det elektriska ledningsmotståndet. Akad. Afhandl. Uppsala 1902.

2) W. E. Williams, Phil. Mag. (6) **13**, 635, 1907.

3) B. Beckman, Über den Einfluß des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit. Diss. Uppsala 1911.

4) Anmerkung während der Korrektur (Nov. 1916). — Nachdem obiges geschrieben wurde, ist es mir gelungen, die Realität des hier vermuteten Effektes experimentell festzustellen.

D. Über die Natur der Joulewärme.

L. Decombe[1]) gebührt das Verdienst, dargelegt zu haben, daß die gaskinetische Elektronentheorie keine haltbare Erklärung gibt für das Auftreten der Joulewärme; näher gesagt: keine Erklärung davon, daß die den Elektronen mitgeteilte kinetische Energie gänzlich zu den Atomen übergeht. Um zu einer haltbaren Erklärung zu gelangen. macht Decombe die spezielle Annahme einer gewissen inneren Viskosität des Atoms. Eine solche ad hoc ersonnene Annahme scheint mir als ein nur in allerletztem Fall anzuwendender Notausweg.

Es ist leicht zu zeigen, daß die Kontakthypothese eine genügende Erklärung ergibt: beim Elektrizitätstransport im elektrischen Felde müssen hier die Atome selbst — nicht nur die Elektronen — einen Zuwachs an kinetischer Energie erhalten, welche der geleisteten elektrischen Arbeit gleichkommt.

Andere in Zusammenhang mit dem unfreien Zustand der Elektronen stehenden Verhältnisse mögen hier übergangen werden.

E. Neuere Modifikationen der gaskinetischen Theorie.

Es sei in diesem Zusammenhang — obschon sonst auf die umfangreiche Literatur über die Elektronentheorie nicht eingegangen werden kann — noch einiges hinzugefügt über drei neuere Verbesserungsversuche der gaskinetischen Theorie (W. Wien, E. H. Hall, J. J. Thomson).

Als für die Sachlage noch recht beleuchtend sei jedoch zuerst folgendes angeführt nach Michael Faraday[2]) (aus einer Diskussion über das Wesen der metallischen Leitung, v. J. 1844): „Also ist nach den Voraussetzungen der Atomtheorie als sicher anzunehmen, daß die Atome des (metallischen) Kaliums voneinander sehr weit entfernt sein müssen, d. h. es muß viel mehr Raum als Materie in diesem Stoff vorhanden sein; nichtsdestoweniger ist er ein ausgezeichneter Leiter, und folglich muß der Raum ein Leiter sein; wie geht es aber dann mit Schellack, Schwefel und den übrigen Isolatoren?, denn der leere Raum muß nach der Theorie auch in diesen Körpern vorhanden sein."

Diese Äußerung hebt in charakteristischer Weise die großen Schwierigkeiten hervor, welche bei der Erklärung der metallischen Leitung daraus entstehen, daß man ein durch sich (ohne thermische Bewegung) aufrecht erhaltenes Raumgitter annimmt.

---

1) L. Decombe, Journ. d. Phys. (5) **4**, 116, 1914.

2) M. Faraday, London und Edinb. Phil. Mag. **24**, 136, 1844: Experimental Researches in Electricity, Vol. 2, London 1844, 284.

Um diese Schwierigkeiten, die bei der gaskinetischen Theorie immer noch bestehen, wenn möglich zu bewältigen, setzt W. Wien[1]) unter Hinzuziehung der Quantentheorie die Bewegungen der gaskinetischen Elektronen in Zusammenhang mit den (harmonisch angenommenen) Atomschwingungen, und zwar durch die aufgestellte Annahme, daß die Zahl der Zusammenstöße der Elektronen mit den Atomen dem Quadrat der Atomamplitude proportional sein soll. Bei dem Vergleich der Ergebnisse der Theorie mit der Erfahrung (K. Onnes' Beobachtungen) zeigen sich, wie von W. Wien besonders hervorgehoben, gerade bei ganz tiefen Temperaturen beträchtliche Abweichungen. Es ist ohne Zweifel streng richtig, daß Widerstandsabweichungen des öfteren von Verunreinigungen herrühren, es ist aber nicht einzusehen, warum die beobachteten Widerstände beinahe in allen Fällen geringer sind als die berechneten, während doch die Verunreinigungen den Widerstand immer erhöhen.

Vielleicht steht diese Abweichung mit folgendem Merkmal der Wienschen Theorie in einigem Zusammenhang. Es ergibt sich nach dieser Theorie, daß der Widerstand in erster Annäherung der Schwingungszahl ν (ν_m) des Metalles proportional sein soll. Nun haben wir oben gesehen, daß aus einer eingehenden Diskussion des gesamten Beobachtungsmaterials (bei gewöhnlicher Temperatur) hervorgehen dürfte, daß gerade umgekehrt zwischen Leitfähigkeit und Schwingungszahl Proportionalität anzunehmen ist. Wenn man nach der Wienschen Theorie für den Widerstand σ (z. B. bei gewöhnlicher Temperatur)

$$\sigma = K \cdot \nu$$

(K = Konstante) annimmt, bekommt man für K stark variierende Werte, welche in keiner auch annähernd so zufriedenstellender Beziehung zum periodischen System stehen, wie etwa Fig. 4. Um ein Beispiel herauszugreifen: das Titan hat eine für ein mehrwertiges Element auffallend hohe Leitfähigkeit, hat aber auch einen der allerhöchsten überhaupt beobachteten ν-Werte; *Cr*, *Al* u. a. verhalten sich ähnlich. Oder: es ist schon mehrmals bemerkt worden, daß die Metalle im allgemeinen um so besser leiten, je dichter die Atome liegen (vgl. die rein empirische Forderung S. 359, oder die Bemerkung von I. Traube, S. 365); daraus folgt (etwa aus der zitierten Alterthumschen Formel), daß sie um so besser leiten, je höher die Schwingungszahl ist, nicht umgekehrt.

1) W. Wien, Sitzungsber. d. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913, 184; Vorlesungen über neuere Probleme der Theoretischen Physik. Leipzig u. Berlin 1913.

Wegen der Mängel der älteren Theorie wurde E. H. Hall[1]) zur Annahme geführt, daß die metallische Leitung nur teilweise auf gaskinetisch freie Elektronen (B) zurückzuführen sei, und teilweise auf „andere Elektronen (A), welche direkt von Atom zu Atom übergehen, vielleicht bei Zusammenstößen, ohne an der Gasdruckwirkung der (B)-Elektronen teilzunehmen".

Diese Auffassung des in der metallischen Elektrizitätsleitung so erfahrenen Forschers — die ihn allerdings zu sehr komplizierten und unübersichtlichen Formeln geführt hat — ist hier von besonderem Interesse, weil sie wohl als ein Fortschritt in der oben dargelegten Richtung zu bezeichnen ist. Einen Rückfall zu der älteren gaskinetischen Auffassung bedeutet aber Halls Bemerkung, daß den Elektronen Wärmekapazität zuzuschreiben ist (nach Hall Bedingung für thermo-elektrische Wirkung), was sich mit den modernen Untersuchungen der spez. Wärme kaum verträgt.

Schließlich sind noch die neuesten Anschauungen eines dritten hervorragenden Forschers zu berücksichtigen. Um den bei tiefen Temperaturen herrschenden Verhältnissen — an denen die reine gaskinetische Theorie scheitert — Rechnung tragen zu können, stellt J. J. Thomson[2]) — teilweise in Anlehnung an eine von ihm früher gegebene Auffassung — folgende Annahmen auf. 1. Jedes Metallatom soll einen elektrischen Dipol besitzen (das elektrische Analogon der Molekularmagnete), 2. diese Dipole verursachen in der Umgebung intensive elektrische Kräfte, und 3. „diese Kräfte sind bestrebt, die Elektronen von einem Atom zum anderen hinüberzuziehen". Auf die elektrischen Dipole werden dann, wie es scheint, die Betrachtungen in P. Weiss' Theorie des Ferromagnetismus angewandt — allerdings wird dabei Weiss' Name nicht erwähnt.

Wenn diese, für den vorliegenden Zweck gemachten Annahmen auch teilweise das Auftreten der Supraleitung zu erklären imstande sind, muß doch hervorgehoben werden, daß (in Analogie mit dem Ferromagnetismus) eine bedeutende Hysteresiswirkung oder eine sehr ausgeprägte Vektorialität der Leitfähigkeit (auch bei höheren Temperaturen) nach der Theorie zu erwarten ist, was der Erfahrung widersprechen dürfte.

Zusammenfassend läßt sich sagen: über das Nichtzutreffen der gaskinetischen Theorie scheint man so ziemlich einig zu sein; die er-

---

1) E. H. Hall, Contr. Jeffers. Phys. Lab. **11**, Nr. 8 (1913—1914). Proc. Am. Acad. Arts a. Sci. **50**, 67, 1914.

2) J. J. Thomson, Journ. of the Inst. of Metals **14**, 3, 1915; Phil. Mag. (6) **30**, 192, 1915.

wähnten, stark differierenden Ersatz- oder Zusatztheorien — die von den Beobachtungen bei tiefen Temperaturen angeregt sind — haben das gemeinsam (wenigstens die beiden letzteren), daß sie eine gewisse Annäherung ergeben an die oben entwickelte „Kontakttheorie", die, auf allgemeinere Voraussetzungen gegründet, durch eine bedeutend mehr eingehende Verwertung des Beobachtungsmaterials in — m. E. — konsequenterer Weise entstanden ist[1]).

II. Untersuchungen über die Elektrizitätsleitung in Legierungen.

§ 1. Einleitendes.

Die klassischen Untersuchungen Matthiesens lehrten, daß zwischen zwei grundlegenden Gruppen zu unterscheiden ist, wenn es sich um die Elektrizitätsleitung der Legierungen handelt. In der Gruppe A wird die Leitfähigkeit von der Mischungsregel bestimmt, d. h. sie ist

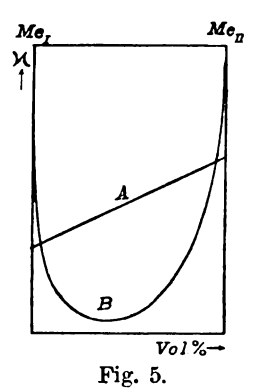


Fig. 5.

eine lineare Funktion der Konzentration, und zwar der nach Volumen gerechneten (Fig. 5, A). Hierher gehören ja die binären Legierungen von *Cd*, *Pb*, *Sn*, *Zn*.

In der Gruppe B ist die Leitfähigkeit bedeutend niedriger, als es der Mischungsregel entsprechen würde; sie folgt einer stark gebogenen Kurve (Fig. 5, B). Hierher gehören binäre Legierungen zwischen *Ag*, *Au*, *Cu* und zahlreichen anderen Metallen.

1) Eine Modifikation der gaskinetischen Theorie gibt noch F. v. Hauer. Ann. d. Phys. (4) **51**, 189, 1916; zwischen freien und gebundenen Elektronen wird ein Dissoziationsgleichgewicht angenommen; „dabei wurde das System Atom-Ion-Elektron als feste Lösung betrachtet". (Nov. 1916.)

Es wurde schon im Jahre 1895 von H. Le Chatelier[1]) die Auffassung geäußert, daß die Gruppe A dem Falle entspricht, daß die Legierung aus einem Aggregat (mechanische Mischung) von den beiden betreffenden Metallen besteht, die Gruppe B dagegen dem Vorhandensein einer festen Lösung der Metalle (vollständige Mischkristallreihe).

Diese Auffassung ist später von W. Guertler[2]) bestätigt und präzisiert worden, sowie von N. S. Kurnakow[3]).

Trotz verschiedener diesbezüglicher Versuche steht die theoretische Erklärung des Auftretens dieser beiden Kurventypen noch aus. Sie dürften z. B. als Repräsentanten der beiden Fundamentalprobleme der Elektrizitätsleitung in Legierungen gelten können. Wir werden im folgenden Beiträge zu ihrer Lösung liefern.

§ 2. Elektrizitätsleitung metallischer Aggregate.

A. Natur des Problems.

Bezüglich der bei Aggregaten auftretenden geraden Linie äußerte H. Le Chatelier (a. a. O.), daß man a priori behaupten könnte, es müsse die Leitfähigkeit eines Aggregats nach der Mischungsregel berechenbar sein.

Dagegen hat B. Roozeboom[4]) den Einwand erhoben, man würde mit ganz ebenso gutem Recht behaupten können, daß der Leitwiderstand nach der Mischungsregel berechenbar sei. Wenn die Legierung aus zu der Stromrichtung parallelen Platten bestände, wäre die Leitfähigkeit $\varkappa$ linear, wenn diese aber senkrecht lägen, wäre der Leitwiderstand σ linear. „In Wirklichkeit tritt weder der eine noch der andere Fall ein, sondern es liegen die festen Teilchen der zwei Metalle auf allerlei Weise durcheinander, so daß im allgemeinen weder $\varkappa$ noch σ als eine lineare Funktion der Volumzusammensetzung sich herausstellen wird." Um dies hervorzuheben, hat Roozeboom die geraden Linien Matthiesen's unregelmäßig gewellt reproduziert.

W. Guertler[5]) versuchte das Problem zu behandeln, indem er

---

1) H. Le Chatelier, Rev. gén. d. Sciences, 30 juin 1895; Contribution à l'étude des alliages, Paris 1901, 441.

2) W. Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 397, 1906; **54**, 58, 1907; dieses Jahrb. **5**, 17, 1908.

3) N. S. Kurnakow u. S. F. Zemczuzny, Zeitschr. f. anorg. Chem. **54**, 149, 1907.

4) H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre, II, Braunschweig 1904, S. 186.

5) W. Guertler, a. a. O.

als eine erste Näherung eine Legierung annahm mit 50 Volumprozent von jedem Metall, verteilt wie schachbrettartig geordnete Würfel. Die Berechnung konnte nicht ausgeführt werden, da sie sich „als ein kompliziertes und bislang ungelöstes mathematisches Problem“ herausstellt (die Stromlinien folgen nämlich nicht den Würfelseiten, wie nach W. Guertler in Fig. 6 angegeben). Die Lösung des Problems, die von außerordentlichem Wert wäre, ließe sich ebensowenig geben „auf Grund der Empirie“, womit vermutlich direkte Beobachtungen an Legierungen gemeint waren.

B. Experimentelle Methode für die Lösung des Problems.

1. Wir werden im folgenden eine kurze Beschreibung geben von einer Methode, welche uns die Lösung des Problems ergibt, und zwar ohne daß mathematische Analyse oder experimentelle Beobachtungen an Legierungen herangezogen werden müssen. Es sei das Problem zuerst etwas allgemeiner und schärfer gefaßt.

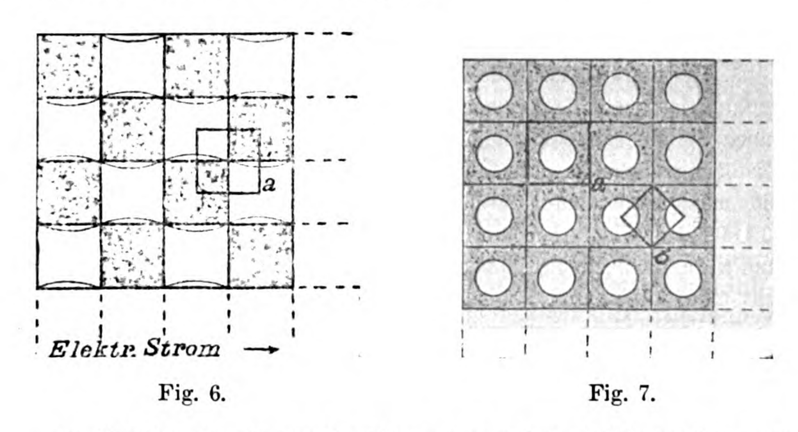


Fig. 6. Fig. 7.

2. Gegeben ist ein regelmäßiges, geometrisch definiertes Aggregat, bestehend aus zwei Stoffen (spezifischer Widerstand σ_1 bzw. σ_2) in einem gewissen Volumverhältnis $\mathbf{v}$. Es wird verlangt, daß man den spezifischen Widerstand σ des Aggregats als Funktion von σ_1, σ_2, $\mathbf{v}$ und der geometrischen Konfiguration bestimmt, d. h.

$$\sigma = F(\mathbf{v}, \sigma_1, \sigma_2, p),$$

wenn p ein von Konfiguration und Stromrichtung abhängiger Parameter bedeutet.

3. Zunächst werden wir die Beschränkung einführen, daß wir wie W. Guertler nur eine dünne Platte in Betracht ziehen. Nehmen wir

demgemäß an, die Platte habe z. B. die von diesem Verfasser gewählte Konfiguration, diejenige des Schachbretts (Fig. 6), oder lieber, als allgemeiner und besser an die Verhältnisse in wirklichen Legierungen sich anschmiegend, diejenige, die in Fig. 7 angegeben wird, d. h. Kreisscheiben, regelmäßig in einer zusammenhängenden Platte eingelagert.

4. Nun ist es indessen möglich, eine sehr wesentliche Vereinfachung einzuführen. Nehmen wir die mittlere Stromrichtung durch die Platte (Fig. 7) als horizontal an, so ist es aus Symmetriegründen klar, daß die gezogenen horizontalen Linien, die zu den Scheiben symmetrisch liegen, Stromlinien darstellen müssen. Aus demselben Grunde müssen die vertikalen Linien Äquipotentiallinien sein. Demgemäß ist der Leitungszustand der ganzen Platte bekannt, wenn wir ihn in einem einzigen, durch zwei solche Linienpaare eingeschlossenen „Fundamentalgebiet“ kennen (Fig. 7, a; ebenso Fig. 6, a).

Gesetzt, die mittlere Stromrichtung wäre dem Diagonal der (hinreichend großen) Platte Fig. 7 parallel, dann würde das Fundamentalgebiet, zu dem wir die Untersuchung begrenzen können, das in Fig. 7 mit b bezeichnete Gebiet sein.

5. Um nun den resultierenden Widerstand in einem solchen Fundamentalgebiet ausfindig zu machen, würde man vielleicht daran denken können, in einer planparallelen Platte von bekanntem Widerstand eine kreisförmige Scheibe von einem anderen Widerstand mit großer Präzision einzufassen, und durch sorgfältiges Verlöten dafür zu sorgen, daß Übergangswiderstände vermieden werden. Der resultierende Widerstand wäre dann zu bestimmen. Es wäre jedoch ein solches Verfahren recht umständlich und wenig genau.

6. Viel besser und zuverlässiger ist folgende Methode, deren Grundsatz ist, die verschiedene Leitfähigkeit der aus einem Material bestehenden Teile durch verschiedene Dicke zu erzielen; da die Platte dünn ist, wird die effektive Leitfähigkeit in jedem Teil der Dicke proportional.

7. Die Konstruktion des von mir benutzten Apparats war die folgende. Eine quadratische, aus Quecksilber bestehende Platte von scharf definierter Dicke wird von dicken Spiegelglasscheiben A und F (Fig. 8) begrenzt; zwischen den dicken Hg-Zuleitungen E_1 und E_2 wird der Widerstand (σ_2) der gleichmäßig dicken Platte in der Thomsonbrücke gemessen. Dann wird unter der Oberplatte F eine Zelluloidscheibe G von bestimmter Dicke angebracht, in welcher ein Ausschnitt von der zu studierenden geometrischen Konfiguration vorgesehen ist. Wenn mit Hg gefüllt, ist das Resultat: eine quadratische planparallele

Platte, von der ein gewisser Teil durch eine kreisförmige (usw.) Scheibe von größerer Dicke (und demgemäß erhöhter effektiver Leitfähigkeit) ersetzt wird.

Beabsichtigt man die Einwirkung einer Kreisscheibe von geringerer Leitfähigkeit als diejenige der Platte zu verfolgen, so wird in diese eine runde nichtleitende Scheibe eingelegt, welche eine entsprechende Verdünnung der Platte hervorbringt. Ausschnitt und Einlagen von jeder beliebigen Form können angebracht werden, entsprechend jedem zu studierenden Fall; sie können ebenso leicht längs der Platte verschoben oder gedreht werden. Der größte Vorteil liegt allerdings darin, daß der Übergangswiderstand fortfällt und daß der Leiter (*Hg*) immer identisch bleibt.

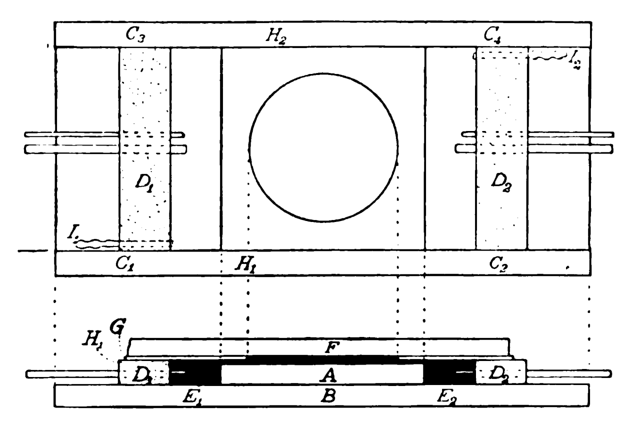


Fig. 8.

Um gut übereinstimmende Werte zu erzielen, muß das *Hg* immer unter demselben Druck stehen (sonst Ausbauchungen der Platte).

8. Durch besondere Messungen wurde festgestellt, daß die Lage des Ausschnittes oder der Einlage im allgemeinen nur geringen Einfluß ausübt; ebenso eine Drehung, sofern dieselben nicht von langgestreckter Form sind. Auch hat die Form an und für sich nur geringen Einfluß: so ergibt z. B. ein zentral angebrachter kreisförmiger oder quadratischer Ausschnitt von der halben Oberfläche der Platte fast genau denselben Widerstand wie zwei nach der Plattendiagonale gestellte quadratische Ausschnitte (von derselben Gesamtfläche), welch letzterer Fall der Schachbrettanordnung Fig. 6 entspricht (vgl. die runde und die schachbrettförmige Marke bei 50 Proz. in Fig. 9).

C. Resultat der Bestimmungen; Bedeutung für die Konstitution der Aggregate.

Das Hauptresultat der Bestimmungen — die Einzelheiten müssen übergangen werden [1]) — wurde das folgende.

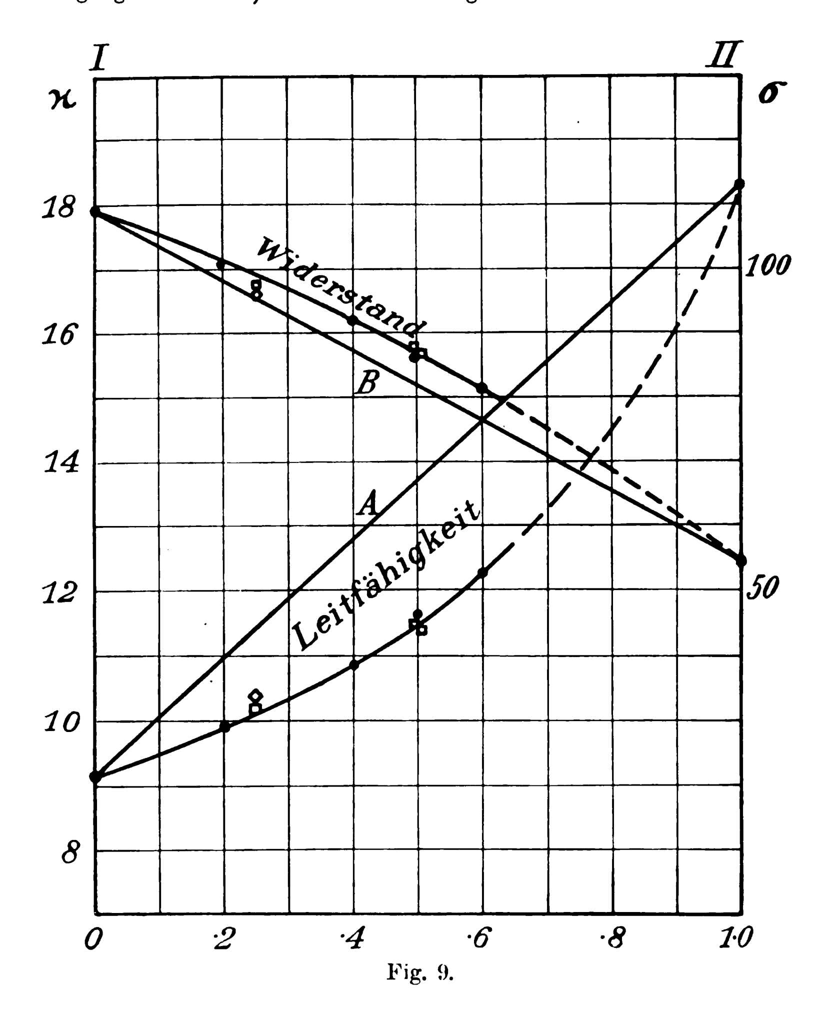


Fig. 9.

9. Ein kreisförmiger (oder quadratischer) Ausschnitt von variierender Größe (entsprechend verschiedenem Volumenprozent), d. h. eine gut-

1) Eingehendere Bestimmungen sind von Herrn Cand. phil. J. Sundquist in Angriff genommen.

leitende Scheibe in weniger gutleitender Platte, ergab die in Fig. 9 dargestellten Bestimmungen.

Es geht daraus hervor: es ist nicht die Rede davon, daß die Leitfähigkeit eine lineare Funktion der Zusammensetzung sei, wie man a priori hätte erwarten wollen. Die Leitfähigkeitswerte weichen im Gegenteil von einer geraden Linie (A in Fig. 9) sehr stark ab. Dagegen ist ersichtlich, daß der Widerstand einer geraden Linie (B) ziemlich nahekommt, tatsächlich ist der Widerstand noch etwas größer.

Aus diesem Resultat geht hervor, daß das von Guertler gewählte Schachbrettmodell (welches die bei 50 Proz. ersichtlichen Werte ergibt)

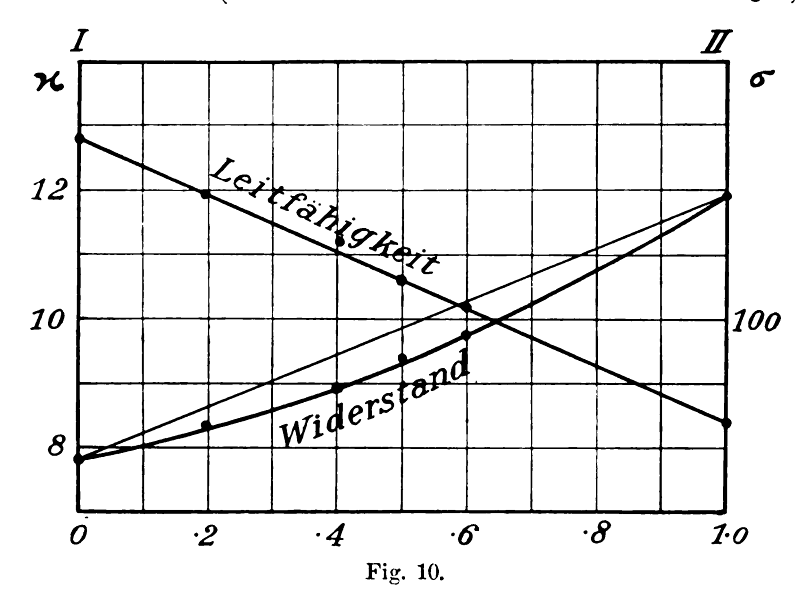


Fig. 10.

den bei Legierungsaggregaten tatsächlichen Verhältnissen gar nicht entspricht (wo ja die Leitfähigkeit linear ist); ebensowenig ist dies bei isolierten (einander nicht berührenden) Kreisen oder Rechtecken der Fall.

10. Die Bestimmungen, welche mit einer weniger gut leitenden (runden) Scheibe variierender Größe in gut leitender Platte ausgeführt wurden, sind in Fig. 10 graphisch wiedergegeben. In diesem Falle zeigt sich die Leitfähigkeit, soweit die Genauigkeit der Bestimmungen ein Urteil gestattet, als eine lineare Funktion der Zusammensetzung. Für diesen Fall kann also die für Aggregate im allgemeinen geäußerte Vermutung Le Chateliers Geltung beanspruchen.

11. Diese Resultate setzen uns in den Stand, die Lösung des vorliegenden Problems anzugeben. Es geht nämlich folgendes hervor. Sobald in einem Aggregat der besser leitende Bestandteil ein zusammenhängendes Ganze bildet, aber nur dann, ist die Leitfähigkeit eine lineare Funktion des Volumenverhältnisses.

Da nun die in den Legierungen vorkommenden Aggregate eine solche lineare Abhängigkeit hervorgehen lassen, folgt die für die Konstitution der Legierungen interessante Schlußfolgerung, daß in diesen Aggregaten der besser leitende Bestandteil ein zusammenhängendes Ganze bilden muß. Begreiflicherweise hindert nichts, daß nicht auch der weniger gut leitende Bestandteil ein zusammenhängendes Ganze bildet.

12. Bezüglich der Konstitution der Legierungen in Hinsicht auf den inneren Zusammenhang der Strukturbestandteile (Metarale) dürften keine direkten Untersuchungen vorhanden sein. Es ergibt sich jedoch aus vorliegenden Leitungsuntersuchungen eine recht unerwartete Bestätigung von gewissen Schlußfolgerungen, die gewonnen wurden aus einer von R. Arpi [1]) im hiesigen physikalischen Institut ausgeführten Arbeit, welche scheinbar nichts mit Elektrizitätsleitung zu tun hat. R. Arpi studierte die eigenartigen Dendriten, welche gebildet werden, wenn zwei Platten, zwischen welchen eine dünne Schicht einer viskosen Flüssigkeit vorhanden ist, plötzlich (in normaler Richtung) auseinandergezogen werden [2]).

Fig. 11 ist die Reproduktion einer von R. Arpi aufgenommenen Photographie einer solchen Dendritstruktur (Öl zwischen Glasscheiben. Momentaufnahme). Zu beobachten sind zwei Arten von Dendriten: die hellen (einströmende Luft) und die dunklen (Öl). Beide Arten bilden für sich ein zusammenhängendes Ganze. In der erwähnten Arbeit wurden jene positive, diese negative Dendriten genannt; hervorgehoben wurde, daß ganz ähnliche Strukturen in den Legierungen vorkommen. In der Tat erinnert Fig. 11 in hohem Grade an einige am Roheisen beobachtete Oberflächenstrukturen [3]).

1) R. Arpi, Ark. Mat. Astr. Fys. 8, 14, 1912; Jernkont. Ann. 67, 528, 1912.

2) Solche Dendriten wurden, wie ich gefunden habe, schon in einer Dissertation über Steindendriten von dem berühmten schwedischen Geologen K. Stobaeus beschrieben (öffentlich in Lund am 27. Mai 1734 verteidigt von N. Retzius).

3) C. Benedicks, Int. Zeitschr. f. Metallogr. 1, 190, Fig. 11—13, 1911.

Die oben gewonnene Schlußfolgerung, daß die beiden Bestandteile (Metarale) eines Aggregats für sich ein zusammenhängendes Ganze bilden, steht auffälligerweise in bester Übereinstimmung mit dem metallographischen Vorkommen solcher Dendriten; dieselben dürften eine noch wichtigere Rolle in der Metallographie spielen, als man früher hat vermuten können. Aus diesem Grunde wäre ein systematisches Studium der Raumgeometrie der metallischen Aggregate von großem Interesse (und ist im hiesigen Laboratorium von Herrn phil. mag. O. Forsman in Angriff genommen).

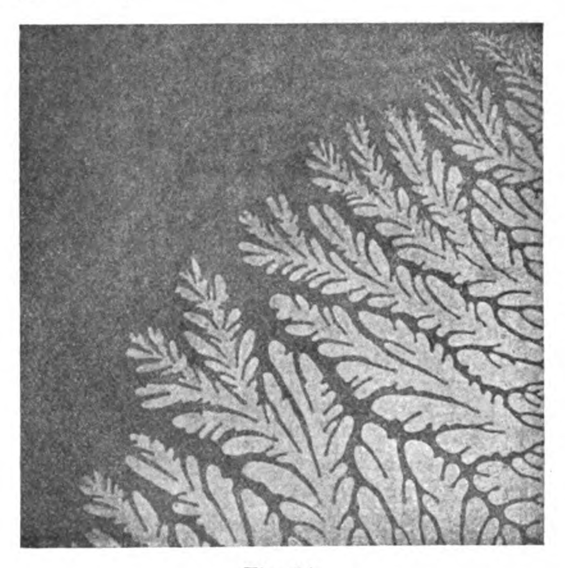


Fig. 11.

Indessen gibt uns schon Fig. 11 eine gute Vorstellung, wie die Struktur eines metallischen Aggregats beschaffen sein könne, so daß die Bestandteile beiderseits ganz zusammenhängen.

13. Die obigen Auseinandersetzungen gründen sich ja nur auf Messungen, die an zweidimensionalen Proben ausgeführt wurden. Es ist jedoch klar, daß das Hinzuziehen der dritten Dimension nur in der Richtung wirken kann, daß eventuell ein besserer Zusammenhang zwischen den Bestandteilen geschaffen wird. Dies könnte das Messungsresultat im ersten Falle (Fig. 9) eventuell stark verändern, nicht aber im zweiten Falle (Fig. 10), auf dem die Schlußfolgerungen gegründet sind, weil die beiden Bestandteile ja hier schon in der zweidimensionalen Probe zusammenhängen dürften.

14. Folgendes verdient möglicherweise noch hinzugefügt zu werden. Unter Zugrundelegung des Guertlerschen Schachbrettmodells hat K. Lichtenecker[1]) durch einen gewissen Kunstgriff eine Rechnung durchführen können, deren Resultat angeblich recht gute Übereinstimmung mit den Messungen Matthiesen's ergab. Durch die oben mitgeteilten Untersuchungen ist aber festgestellt worden, daß das erwähnte Modell überhaupt nicht den tatsächlichen Verhältnissen der wirklichen Legierungen entspricht; jede darauf gegründete genügend korrekte Rechnung muß also mit der Wirklichkeit Unstimmigkeit ergeben. Wenn nun das Resultat K. Lichteneckers mit der Wirklichkeit übereinstimmt, ist dies wohl nur dadurch möglich, daß seine — nur als approximative angegebenen — Rechnungen nicht genügend korrekt sind. Gerade auf dem Gebiete der Elektrizitätsleitung dürfte es nicht schaden, wenn unterstrichen wird, wie vorsichtig man sein muß auch gegen schöne numerische Übereinstimmungen (mit gegebenem Fazit!). Welche Fehler in den Voraussetzungen, welche in der Rechnung stecken können, ist nicht immer leicht zu entscheiden (und unter Umständen gleichen sich solche Fehler aus).

D. Volum- oder Atomprozent?

Aus den klassischen Untersuchungen Matthiesens ging hervor, daß (in Klasse A) die Leitfähigkeit von Volumprozent v linear, von Atomprozent a in weniger einfacher Weise abhängig ist. Durch die soeben angeführte Untersuchung ist diese Auffassung ($\varkappa$ lineare Funktion von v) erhärtet worden.

Auffälligerweise wäre aber Atomprozent, wenn irgendwie möglich, vor Volumprozent vorzuziehen: nur dadurch wird ein direkter Vergleich zwischen den resistometrischen Diagrammen und den Schmelzdiagrammen, wo nunmehr durchgehends Atomprozent zur Anwendung kommt, ermöglicht.

Nun ist im ersten Teil dieser Arbeit gefunden worden, daß die atomare Leitfähigkeit $\varkappa_{At}$ als rationellere Größe zu bezeichnen ist als die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$, wenn es sich um die Leitung in reinen Metallen handelt. Nur für diesen Fall wurde dieser Begriff definiert. Wir wollen nunmehr eine Ausdehnung der Definition auch für Mischungen machen (atomare Leitfähigkeit $\varkappa_{At}$ einer Legierung ist also die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$, dividiert mit der relativen Anzahl Atome in 1 ccm).

1) K. Lichtenecker, Phys. Zeitschr. **10**, 1005, 1909.

Es tritt nun die recht auffallende Beziehung ein, daß **wenn in einer binären Legierung $\varkappa$ eine lineare Funktion ist des Volumprozents v, dann ist $\varkappa_{At}$ eine lineare Funktion des Atomprozents a.**

Der Beweis dieses Satzes ist sehr einfach.

Angenommen wird

$$\varkappa = P + Q \frac{v}{100}, \tag{1}$$

wo P und Q Konstanten sind.

Nach der ausgedehnten Definition gilt

$$\varkappa_{At} = \frac{\varkappa}{N}, \tag{2}$$

wo N = Gesamtanzahl Atome pr. cm^3. Nun ist, wenn V und V' die Atomvolumina der beiden Metalle sind,

$$N = \frac{100}{aV + (100-a)V'} = \frac{1}{V' + (V - V')\frac{a}{100}}, \tag{3}$$

also

$$\varkappa_{At} = \varkappa\left[V' + (V - V')\frac{a}{100}\right]. \tag{4}$$

Weiter hat man ja

$$v = 100\frac{aV}{aV + (100-a)V'} = \frac{aV}{V' + (V - V')\frac{a}{100}}. \tag{5}$$

Wenn nun in (4) $\varkappa$ mit (1) und weiter v mit (5) eliminiert wird, erhalten wir

$$\varkappa_{At} = \left[V' + (V - V')\frac{a}{100}\right]\left[P + \frac{Q}{100}\cdot\frac{aV}{V' + (V - V')\frac{a}{100}}\right],$$

d. h.

$$\varkappa_{At} = P\left[V' + (V - V')\frac{a}{100}\right] + QV\frac{a}{100},$$

oder schließlich

$$\varkappa_{At} = PV' + [QV + P(V - V')]\frac{a}{100}. \tag{6}$$

Also ist die atomare Leitfähigkeit eine lineare Funktion des Atomprozents, wie zu beweisen war.

Das rationelle Verfahren, wenn es sich um Aggregate handelt, ist demgemäß: als **Abszissen Atomprozent**, als **Ordinaten** — nicht spezifische Leitfähigkeit, sondern — **atomare Leitfähigkeit** zu benutzen.

Hierdurch ist, wie es mir scheint, die Antwort auf die Frage gegeben: Volum- oder Atomprozent?, deren Beantwortung C. H. Desch[1]) nach einem Vortrag von W. Guertler mit Recht als sehr wünschenswert bezeichnet hat.

Ohne auf eine weitere Analyse einzugehen, werden wir im folgenden, auch wenn es sich um Mischkristalle handelt — wo dieser Frage weniger Bedeutung zukommt —, also durchgehends, Atomprozent anwenden.

Es ist zu hoffen, daß die lästigen Darstellungen nach Volumprozent so bald wie möglich verschwinden werden.

§ 3. Elektrizitätsleitung in metallischen Mischkristallen.

A. Allgemeine Form der Kurven; bisherige Formeln.

Der allgemeine wohlbekannte Habitus der Leitfähigkeit ($\varkappa$), Volumprozentkurven, ist schon besprochen worden. Im folgenden soll in-

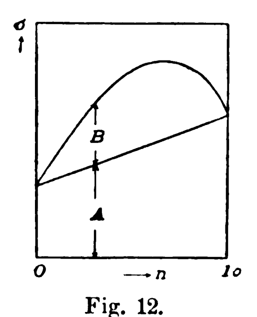


Fig. 12.

dessen als Ordinate ausschließlich der Widerstand zur Anwendung kommen. Es ist schon mehrmals vom Verfasser[2]) hervorgehoben worden, daß σ rationeller ist als $\varkappa$, wenn es sich um Mischkristalle handelt, besonders weil die σ-Kurven in großer Ausdehnung nahezu geradlinig sind; das folgende wird dies noch kräftiger unterstreichen.

Als Abszissen benutzen wir (wie schon angegeben) Atomprozent a (< 100) oder atomare Konzentration n (< 1).

Für die σ, a-Kurven einer vollständigen Reihe von Mischkristallen ist es ja charakteristisch, daß σ erheblich größer ist, als es der Mischungsregel entsprechen würde. Man sagt deshalb, daß für Misch-

1) C. H. Desch, Journ. Inst. of Metals 6, 160, 1911.

2) Vgl. C. Benedicks, Zeitschr. f. anorg. Chem. 61, 181, 1909.

kristalle zu dem nach der Mischungsregel berechneten Widerstand[1]) (A in Fig. 12) ein beträchtlicher Zusatzwiderstand (B) hinzukommt.

Über die Natur dieses eigentümlichen Zusatzwiderstands ist viel diskutiert worden.

Unter der schon von Wi. Ostwald[2]) gemachten Annahme, daß der Zusatzwiderstand B auf Peltiereffekt zurückgeführt werden könne, haben etwa gleichzeitig Lord Rayleigh[3]) und C. Liebenow[4]) einen mathematischen Ausdruck für B hergeleitet. Beide Forscher kamen unabhängig zu einer Gleichung der Form

$$B = \frac{k}{\frac{\lambda}{p} + \frac{\lambda'}{1-p}}, \tag{1}$$

wo λ, λ' = die Wärmeleitfähigkeit der beiden Metalle, p = die Volumkonzentration der Legierung und k eine bei Liebenow unbestimmt gelassene Konstante, die nach Rayleigh durch Thermokraft e ausdrückbar ist ($k = 273\, e^2$).

Die Rayleigh-Liebenowsche Theorie konnte sich anfangs einer gewissen Anerkennung erfreuen; wie besonders Liebenow zeigte, gibt (1), von dem konstanten Faktor abgesehen, B als Funktion der Konzentration für *Ag-Au*-Legierungen in bemerkenswert guter Weise wieder; für *Au-Cu* genügte die Übereinstimmung, für *Cu-Ni* war sie schon weniger zufriedenstellend.

Es ist jedoch (wie bereits von Rayleigh bemerkt) der theoretisch berechnete Effekt nur einige wenige Prozent des beobachteten; durch diese Tatsache, sowie durch das Resultat mehrerer speziell angestellten Untersuchungen von R. S. Willows[5]), E. L. Lederer[6]), K. P. Brooks[7]) u. a. ist, wie jetzt allgemein angenommen, nunmehr die Unhaltbarkeit obiger Theorie erwiesen.

R. Schenck[8]) suchte vom Standpunkt der gaskinetischen Elektronentheorie den Zusatzwiderstand zu erklären durch die Einführung eines vierten hypothetischen Faktors (Reibungsvermehrung bei der Elek-

1) Vgl. die unter B folgende Fußnote 3, S. 384.
2) Wi. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 515, 1893.
3) Lord Rayleigh, Nature **54**, 154, 1896.
4) C. Liebenow, Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 201, 217, 1897—1898; Enzykl. d. Elektrochem. Nr. 10, Halle a. S. 1898.
5) R. S. Willows, Phys. Zeitschr. **8**, 173, 1907.
6) E. L. Lederer, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien **117** (IIa) 1908.
7) K. P. Brooks, Phys. Zeitschr. **11**, 471, 1910.
8) R. Schenck, Phys. Zeitschr. **8**, 239, 1907; Ann. d. Phys. **32**, 261, 1910.

tronenbewegung) außer den bisherigen (Elektronenzahl n, mittlerer Geschwindigkeit v, freie Weglänge l); seine Ausführung ist von N. Bohr[1]) zurückgewiesen worden.

W. Guertler[2]) nahm als Ausdruck für B an

$$B = C \cdot p\,(1 - p), \tag{2}$$

wo C eine Konstante; wie leicht ersichtlich, ist dies mit (1) identisch, wenn darin $\lambda = \lambda'$ angenommen wird. Da (2) in bezug auf beide Metalle symmetrisch ist, die beobachteten Kurven aber teilweise stark unsymmetrisch sind, läßt sich (2) nicht allgemein aufrecht erhalten.

B. Herleitung einer neuen Formel für den Zusatzwiderstand und deren Prüfung.

In diesem Abschnitt werden wir, ohne jede theoretische Annahme, aus der allgemeinen Form der Widerstandskurven einen Ausdruck herleiten, welcher sich in bester Übereinstimmung mit den Beobachtungen herausstellen wird.

Mit Liebenow zergliedern wir (Fig. 12) den spezifischen Widerstand σ_L der Legierung bei gewöhnlicher Temperatur in zwei Teile

$$\sigma^L = A + B, \tag{3}$$

und schreiben vor, als das einfachste, daß A, der von den eigenen Widerständen (σ, σ') der beiden Metalle abhängige Teil, direkt eine lineare Funktion[3]) der atomaren Konzentration n sein soll:

$$A = n\sigma + (1 - n)\sigma'. \tag{4}$$

Gesucht wird ein Ausdruck für B als Funktion von n

$$B = f(n). \tag{5}$$

Damit nun diese unbekannte Funktion mit den Beobachtungen übereinstimmen könne, muß unbedingt (vgl. Fig. 12)

1) N. Bohr, Studier over Metallernes Elektronteori. Dr. Afh. Köpenhavn 1911.

2) W. Guertler, dieses Jahrb. **5**, 48, 1908.

3) Liebenow nahm dagegen Linearität für $1/A$ an. A soll nach der Definition demjenigen Widerstand entsprechen, welcher der Legierung zukommen würde, wenn jedes Metall in der Leitung teilnahm, ohne vom anderen beeinflußt zu sein. Da wir in Mischkristallen eine atomare Verteilung der Komponenten annehmen müssen — so daß z. B. die Atome eines in geringer Menge beigemischten Metalles als voneinander isoliert zu betrachten sind —, liegt es am nächsten, anzunehmen, daß die wirklichen Verhältnisse eher dem oben experimentell studierten 1. Falle (Fig. 9) entsprechen, wo der Widerstand ziemlich nahe linear ist, als dem 2. Falle (Fig. 10), wo dies bei der Leitfähigkeit der Fall ist.

$$\text{für } n = 0 \quad f = 0 \text{ und } \frac{df}{dn} = a, \tag{6a, b}$$

$$\text{für } n = 1 \quad f = 0 \text{ und } \frac{df}{dn} = -b, \tag{7a, b}$$

wobei a und b zwei im allgemeinen verschiedene positive Konstanten sind, welche die Neigung der Kurve bei den Konzentrationen $n = 0$ und $n = 1$ bestimmen.

Die einfachste, hier überhaupt mögliche Annahme ist die, daß $f(n)$ einen algebraischen Ausdruck 3. Grades darstellt, d. h.

$$B = f(n) = \alpha + \beta n + \gamma n^2 + \delta n^3, \tag{8}$$

wo α, β, γ, δ zu bestimmende, konstante Koeffizienten sind.

Die Differentiation von (8) ergibt

$$\frac{df}{dn} = \beta + 2\gamma n + 3\delta n^2; \tag{9}$$

die Berücksichtigung der 4 Grenzbedingungen (6) und (7) gestattet, f zu bestimmen.

Es wird schließlich erhalten

$$B = n(1 - n)\,[bn + a(1 - n)]. \tag{10}$$

Diese Gleichung enthält keine anderen Konstanten als die notwendigen a und b; sie ist mathematisch etwas einfacher als die Rayleigh-Liebenowsche.

Prüfung der neuen Formel. In Fig. 13 sind die Beobachtungen

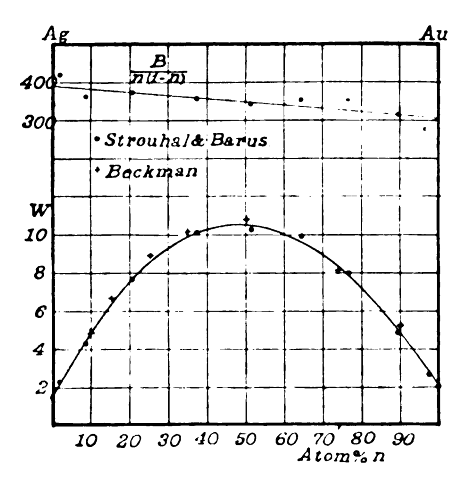


Fig. 13.

von Strouhal und Barus und von B. Beckman[1]) an *Ag-Au*-Legierungen eingetragen, sowie eine nach (10) berechnete Kurve. Wie ersichtlich, stimmt dieselbe mit den Beobachtungen vorzüglich überein. Die Größe $B/n\ (1-n)$, die nach (10) ein linearer Ausdruck sein soll, zeigt sich tatsächlich innerhalb der Beobachtungsfehler als eine Gerade (Fig. 13, oben). Indessen ergibt für *Ag-Au* — wo die Kurve wenig unsymmetrisch ist — die Rayleigh-Liebenowsche Formel nahezu ebenso gute Übereinstimmung. Für die *Au-Cu*-Legierungen (Matthiesen) dürfte (10) jedoch ein wenig besser stimmen, und für *Cu-Ni*-Legierungen (Feußner) entnehmen wir aus Fig. 14, wo sowohl die von Liebenow berechnete Kurve, wie die nach (10) erhaltene zu sehen

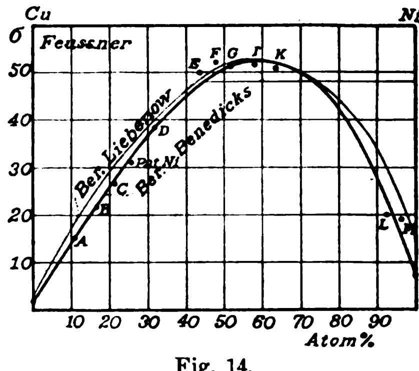


Fig. 14.

ist, daß die nach der neuen Formel berechnete sich dem Beobachtungsmaterial wesentlich besser anschmiegt als die Liebenowsche. Diese ergibt zu große Krümmung in der Nähe der beiden Komponenten und außerdem für *Ni* einen bedeutenden Fehler.

Wir schließen, daß die oben hergeleitete Formel (10), die mathematisch einfacher ist, auch physikalisch besser stimmt als die Rayleigh-Liebenowsche.

Die Einfachheit von (10) geht ja verloren, wenn sie invertiert wird; dies scheint mir kräftig zu unterstreichen zu sein, zu daß es rationell ist — wenn es sich um Mischkristalle handelt — den Widerstand. nicht die Leitfähigkeit zu behandeln.

---

1) B. Beckman, Über den Einfluß des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit bei Pyrit, Eisenglanz und Metallegierungen. Diss. Uppsala 1911, S. 81.

C. Experimenteller Versuch, den Zusatzwiderstand nachzuahmen.

Der oben hergeleitete, den Zusatzwiderstand sehr gut wiedergebende Ausdruck (10) ist ja ohne jede Annahme (rein phänomenologisch!) erhalten worden. Da nun, wie schon angeführt, zur Zeit jeder haltbare Grund fehlt für die theoretische Erklärung des Zusatzwiderstands der Mischkristalle, erscheint es um so mehr angebracht, in dieser Richtung die Kontaktauffassung nachzuprüfen.

Nach derselben muß man von vornherein erwarten, daß die Leitung am besten zwischen lauter gleichen Atomen gehe; fremde Atome, die verschiedene Konstitution, Schwingungszahl usw. besitzen, können schwerlich ebensogut am Elektrizitätstransport Anteil nehmen — wie dieser auch des näheren beschaffen sei —, sondern müssen sozusagen Kontaktfehler irgendwelcher Art verursachen. Es fragt sich zunächst, ob eine solche — noch sehr unbestimmte — Annahme möglicherweise den allgemeinen Verlauf des Zusatzwiderstands ergeben kann.

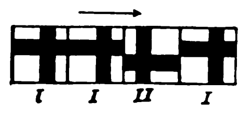


Fig. 15.

Um diese Frage einigermaßen zu beleuchten, ist von mir ein Apparat konstruiert worden, mit der in schematischer Weise solche etwaigen Kontaktfehler zwischen einer größeren Anzahl (Atome repräsentierender) leitender Körper nach Belieben hergestellt werden könnten. Die leitenden Körper bestanden aus *Hg*-gefüllten, in kleinen Holzwürfeln (1 cm³) exzentrisch angebrachten kreuzförmigen Vertiefungen (vgl. Fig. 15). Nehmen diese sämtlich die Lage I, oder sämtlich die Lage II ein, so kommt dem Widerstand eines aus 49 solcher Kreuzchen bestehenden Quadrats (in einem glasgedeckten Halter) ein bestimmter Mindestwert zu, W_{I} bzw. W_{II}, der in der Thomsonbrücke gemessen wurde (die Einfräsungen der Würfel II waren — nach einem Vorschlag von phil. lic. O. Tenow — doppelt so tief wie diejenigen der Würfel I, also $W_{\mathrm{I}} = 2\, W_{\mathrm{II}}$).

Wenn nun einige der Würfel I mit II ersetzt wurden (oder umgekehrt), entstanden gewisse, durch Fig. 15 erläuterte Kontaktfehler. Demgemäß steigt z. B. der Widerstand des aus I bestehenden Quadrats bei Substitution mit II, obgleich II an sich geringeren Widerstand besitzt.

Durch Messungen an diesem schematischen Modell wurde ein — wenn auch sehr grobes — Bild von dem Entstehen des Zusatzwiderstands

nach der Kontakthypothese (Fig. 16) gewonnen. Eindeutig bestimmt ist der Widerstand allerdings nur bei einer geringen Anzahl fremder Würfel — niedrigeren Konzentrationen entsprechend —, weil nur dann die Lage der Substitutionen geringen Einfluß ausübt. Bei größeren Konzentrationen hat dagegen diese Lage so erheblichen Einfluß, daß bestimmte Widerstandswerte nicht anzugeben sind. Es konnte z. B. mit 24 I + 25 II der Widerstand allerlei Werte zwischen dem in der Mitte Fig. 16 angegebenen und einem sehr hohen Wert annehmen.

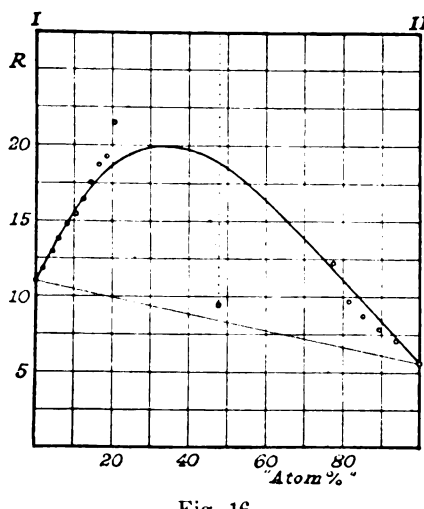


Fig. 16.

Ungeachtet der in die Augen springenden Mängel dieses Versuches dürfte man wohl sagen können, daß er im großen und ganzen ein formales, qualitatives Bild des Zusatzwiderstandes ergeben hat.

Die gezogene Kurve (Fig. 16) ist nach (10) berechnet worden.

D. Weiteres über die Natur des Zusatzwiderstandes.

In quantitativer Hinsicht ist der Versuch jedoch bedeutend weniger zufriedenstellend, aber vielleicht gerade dadurch von Interesse. Lassen wir jedes leitende Kreuz ein Atom repräsentieren, dann ergeben die am benutzten Modell ausgeführten Messungen, daß ein „Atomprozent“ II eine Erhöhung des Widerstandes W_I von 4,1 Proz. herbeibringt.

Nun kommt mitunter in der Wirklichkeit eine so geringe Erhöhung per Atomprozent vor, im allgemeinen ist sie aber bedeutend größer. So erhöht z. B. 1 Atomprozent Fremdsubstanz den Widerstand des

Eisens um etwa 79 Proz. Von diesem Betrag ergibt das Modell nur etwa 1/20; der Effekt ist demgemäß viel zu niedrig.

Ein größerer Einfluß würde zwar jedem Kontaktfehler zukommen können, wenn man annehmen wollte, daß die Leitung nur in der eigentlichen Stromrichtung stattfände. Ein einziger Kontaktfehler würde dann (höchstens) eine ganze Reihe von Partikeln außer Funktion setzen können. Es wird jedoch auch unter dieser unplausiblen Annahme der Effekt zu gering; hätten wir z. B. 100 quadratisch geordnete, leitende Partikel, so wird der Widerstand ja nur mit 11 Proz. ansteigen können, wenn eine Reihe außer Funktion gebracht wird.

Die größte Schwäche des Modells ist anscheinend, daß es zwei, nicht drei Dimensionen besitzt. Wir wollen uns einen Würfel mit 1000 in Reihen regelmäßig geordneten Atomen vorstellen. 1 Atomprozent entspricht dann 10 Atomen. Wäre es nun irgendwie vernünftig, anzunehmen, daß jedes Fremdatom die Leitfähigkeit wesentlich herabsetzen könnte in einer ganzen (das Atom enthaltenden) Ebene, so ist es klar, daß diese 10 Fremdatome, also ein einziges Atomprozent, hinreichend wären, um den Widerstand mit überaus großem Betrag, sogar die erwähnten 79 Proz. übersteigend, herabzusetzen.

Die Frage reduziert sich also darauf, ob es irgendwie plausibel sein könne, daß ein Fremdatom solch eine flächenhafte Wirkung ausüben könne.

Eine solche Fremdwirkung ließe sich nun verstehen, wenn man Grund hätte anzunehmen, daß die Atome eines reinen Metalles etwa synchrone Schwingungen ausführten; das Auftreten eines einzigen Fremdatoms von verschiedener Masse, Eigenschwingungszahl usw. würde dann als ein wesentliches Hindernis wirken können.

Eine allgemeine Stütze für die Zulässigkeit einer solchen Annahme dürfte schon etwa in der tiefgreifenden Rolle liegen, welche die moderne Physik der Atomschwingungszahl ν beimißt. Und ganz besonders deuten ja die oben erhaltenen Resultate auf eine sehr eingehende Beziehung (Proportionalität) zwischen atomarer Leitfähigkeit und Schwingungszahl. Schon bei dem benutzten Kontaktmodell wurden der Einfachheit wegen synchrone Atomschwingungen vorausgesetzt.

Es könnte hier Verschiedenes angeführt werden. Es sei jedoch nur noch ein Punkt berücksichtigt, die wichtige Frage nach der Beziehung zwischen elektrischem Widerstand und mechanischer Härte.[1]) Wir wissen, daß die durch gelöste Fremdsubstanz erfolgende

1) Ein interessanter — wenn auch nicht einwandsfreier — Versuch,

Zunahme der Härte vollauf ebenso groß ist wie diejenige des Widerstands. Als Beispiel sei angeführt, daß 1 Proz. Kohlenstoff eine Erhöhung der Brinell-Härtezahl des Eisens etwa von 80 bis 700[1]) herbeibringt, wobei der elektrische Widerstand von etwa 8 bis 34 steigt.

Diese gewaltige Härteeinwirkung ist anscheinend nicht zu erklären — auch wenn Allotropieverhältnisse berücksichtigt werden —, wenn nicht angenommen wird, daß einem einzigen Fremdatom die Fähigkeit zukommt, die Verschiebbarkeit herabzusetzen oder zu verriegeln längs ganzer Flächen (wie ein Sandkorn in der Gleitfläche einer Maschine!).

In einer instruktiven Weise dürfte diese Auffassung gestützt werden durch einige unveröffentlichte Beobachtungen, die im hiesigen Laboratorium von O. Tenow und vom Verfasser über die Translation des Zinks gemacht wurden. Das Metall war in Drahtform bei geeigneter Temperatur „ausgeglüht" worden und hatte dabei wegen großer Reinheit (*Zn* Kahlbaum) sehr grobkristallinische Struktur angenommen. Bei diesem reinen Material beobachtet man nun eine außerordentlich große Translation oder Parallelverschiebung, indem eine geringfügige ziehende Beanspruchung den Draht zu einem dünnen Band verwandelt; eine merkliche Zunahme der Härte tritt dabei nicht ein.

Wenn dagegen eine Fremdsubstanz, wie Kadmium, beigemischt wird, kommt keine Parallelverschiebung zustande. Statt dessen wird eine deutliche Zwillingsbildung beobachtet, die von Härtezunahme begleitet ist.

In diesem oder ähnlichen Fällen ist es ja offenbar, daß eine geringe Menge Fremdsubstanz die Bewegung verhindert nach den Gleitflächen, nach welchen in gewissen hochreinen Substanzen eine Parallelverschiebung mit Leichtigkeit eintritt.

Nur durch eine solche (sozusagen quadratisch vergrößerte) Flächenwirkung ist es m. E. möglich, eine Erklärung der enormen Härtezunahme zu gewinnen, die oft durch minimale Verunreinigungen verursacht wird.

Demgemäß dürfte es natürlich sein, wenn man eine solche flächenhafte Wirkung annimmt, auch wenn es sich um den elektrischen Widerstand handelt.

elektrischen Widerstand und mechanische Eigenschaften zu verknüpfen (durch die Wirkung von Valenzelektronen), verdanken wir J. Stark, dieses Jahrb. **9**, 188, 1912.

1) C. Benedicks, Recherches physiques et physico-chimiques sur l'acier au carbone. Uppsala 1904, S. 96; Jernk. Ann. **61**, 98, 1906.

Wäre es möglich, feste Metalle in amorphem Zustande zu erhalten (wie in letzterer Zeit behauptet wurde), so würde es wichtig sein, dessen Widerstandszuwachs durch Beimengungen zu untersuchen; dieser Zuwachs wäre wesentlich geringer zu erwarten als für kristallinisches Material.

Sind nun die Aussichten dazu sehr gering, so liegt jedoch in dem geschmolzenen Metalle ein wirklich amorpher Zustand vor. Nach Bestimmungen von K. Bornemann und K. Wagenmann[1]) vergrößern 10 Atomprozent Aluminium den Widerstand des festen Kupfers bei Zimmertemperatur im Verhältnis 1:49, denjenigen des flüssigen Kupfers bei 1300 ^{0} C dagegen nur wie 1:18.

Ein Gewichtsprozent Kohlenstoff vergrößert den Widerstand des Eisens: im festen Zustande (bei Zimmertemperatur) von 7,6 um den Betrag 26,8, d. h. um 350 Proz.(!); im flüssigen Zustande, bei 1550 ^{0}, beträgt der Zuwachs nur 14 Proz. Teilweise dürften die niedrigeren Zahlen für den flüssigen Zustand von der höheren Temperatur abhängen; jedenfalls erscheint für den flüssigen Zustand der Zuwachs wesentlich geringer als für den festen, was anscheinend für die obige Auffassung spricht.

E. Über die quantitative Verfolgung der Neigungskoeffizienten der Widerstandskurven.

Als Hauptgrund für das Herausgreifen des Widerstands statt der Leitfähigkeit bei Mischkristallen hat Verfasser wiederholt hervorgehoben, daß der Widerstand mit der gelösten Substanzmenge linear ansteigt bis zu beträchtlichen Prozentzahlen — für Eisen wurde diese Proportionalität als bis 10 oder 14 Atomprozent vorhanden angegeben[2]). Aus rein algebraischen Gründen würde eine solche Proportionalität bei der Leitfähigkeit nur bis zu sehr geringen Konzentrationen — z. B. unter 1 Proz. — angenommen werden können.

Der gefundene Ausdruck für den Zusatzwiderstand

$$B = n\,(1 - n)\,[bn + a\,(1 - n)] \tag{10}$$

geht tatsächlich für kleine Konzentrationen in die gerade Linie

$$B = an \tag{11}$$

über.

Ein quantitativer Vergleich zwischen (11) und (10) läßt hervorgehen, daß der Unterschied in den meisten Fällen vernachlässigt werden

1) K. Bornemann u. K. Wagenmann, Ferrum 9, 276, 289, 330, 1914.
2) Vgl. C. Benedicks a. a. O., Diss. S. 26.

kann bis 10 oder sogar bis 20 Atomprozent. Dies bestätigt also gut die erwähnte Behauptung.

Es kann hervorgehoben werden, daß (10) die Möglichkeit ergibt, auch bei bedeutend höheren Konzentrationen gewonnene Bestimmungen auszunutzen, um die Neigungskoeffizienten a und b auszuwerten.

Es sind vor allem diese Koeffizienten a und b, welche das hauptsächliche quantitative Interesse beanspruchen können. Die physikalische Bedeutung z. B. von a ist ja, können wir sagen, die durch 1 Atomprozent gelösten Fremdzustand verursachte Widerstandszunahme anzugeben. Abgesehen wird dabei allerdings von der, der Mischungsregel nach (4) entsprechenden Änderung von A, welche sehr gering ist im Vergleich mit der nach (9) erfolgenden Änderung von B.

Ein vom Verfasser aufgestellter Satz[1]) kann demgemäß in folgender Form ausgedrückt werden:

In dem Widerstand-Atomprozent-Diagramme des Eisens kommt dem Neigungskoeffizient a (für *Fe*) im großen und ganzen ein konstanter Wert zu.

Es bleibt nun zu untersuchen, mit welcher Annäherung diese Konstanz bei *Fe* Geltung beanspruchen kann, eventuelle Ausnahmen anzugeben usw., und des weiteren nachzuforschen, wie die bei anderen Metallen vorhandenen Abweichungen beschaffen sind.

Eine solche Untersuchung ist ausgeführt worden[2]) und hat teilweise Resultate ergeben, die in gewissen Beziehungen zum periodischen System stehen. Es würde jedoch zu weit führen, hier darüber zu berichten. Erwähnt sei nur, daß die Kontaktauffassung gewisse theoretische Anhaltspunkte für die Aufklärung obigen Satzes ergeben dürfte, was auf anderem Wege bisher nicht gelungen ist.

Zusammenfassung.

1. Die Untersuchungen, von welchen kurz berichtet wird, beabsichtigen in erster Linie, das gesamte Beobachtungsmaterial — hier einigermaßen vervollständigt — einer eingehenden Diskussion zu unterwerfen, um beurteilen zu können, inwieweit die Annahmen der gaskinetischen Elektronentheorie der wirklichen Elektrizitätsleitung in Metallen und Legierungen entsprechen oder ob eine bessere Übereinstimmung in anderer Weise zu erhalten ist. Diese Prüfung stellt sich für die gaskinetische Theorie sehr ungünstig (vgl. unter 6). Dagegen scheint

1) C. Benedicks, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 542, 1902.

2) C. Benedicks, Om elektriska ledningsmotståndet hos järnets och andra metallers fasta lösningar. Jern-Kontorets Annaler 1916, S. 35.

sich ein bedeutend besserer Erfolg aus einer zu der Agglomerationstheorie in nächster Beziehung stehenden **Kontakt-Elektronen-Hypothese** zu ergeben. Diese nimmt an, daß gaskinetische freie Elektronen in den Metallen überhaupt nicht vorkommen — wie von **W. Broniewski, P. Lenard, J. Stark, I. Traube** u. a. schon früher angenommen —, sondern daß die Leitung dadurch zustandekommt, daß die Elektronen von Atom zu Nachbaratom übergehen bei dem immer stattfindenden Zusammenprallen, durch welche die scheinbar abstoßenden Kräfte zwischen den Atomen am einfachsten erklärt werden können. Im Metallatom wird freie Beweglichkeit der (die Leitung besorgenden) Elektronen angenommen.

2. Die Bereicherung des Beobachtungsmaterials betrifft hauptsächlich die seltenen Erdmetalle *Ce*, *Pr*, *Nd* (schon veröffentlicht) und *La*.

3. Die Diskussion des Beobachtungsmaterials ergibt, daß eine erhebliche Übersichtlichkeit gewonnen wird, wenn die spezifische Leitfähigkeit als charakteristische Eigenschaft ersetzt wird durch die „**atomare Leitfähigkeit**" $\varkappa_{At}$, d. h. das Verhältnis zwischen $\varkappa$ und der in dem cm-Würfel befindlichen Anzahl Atome.

Die höchste $\varkappa_{At}$ kommt Kalium zu. $\varkappa_{At}$ läßt ausgesprochene Gesetzmäßigkeiten in den Vertikalreihen des periodischen Systems zutage treten. Sehr auffallend ist die Beziehung zwischen $\varkappa_{At}$ und der **Elektroaffinität** des Metalls; je größer diese ist, um so größer ist $\varkappa_{At}$ unter sonst gleichen Verhältnissen. Weiter nimmt $\varkappa_{At}$ sehr deutlich mit steigendem Atomabstand und mit (über einen gewissen Betrag) steigendem Atomgewicht ab.

Es hat sich ergeben, daß diese aus dem Beobachtungsmaterial voraussetzungslos gewonnenen qualitativen Schlußfolgerungen Übereinstimmung ergeben, mit einer quantitativen Folgerung, die aus der Kontaktvorstellung hervorgeht. Aus einem aufgestellten einfachen Modell der Kontaktleitung ergibt sich nämlich, daß die atomare Leitfähigkeit ausgedrückt werden kann durch die Formel

$$\varkappa_{At} = C \cdot \nu,$$

wo ν die dem Grundstoffe charakteristische (z. B. aus spezifischer Wärme gewonnene) Schwingungszahl darstellt und C, die „**elektrische Leitungskapazität**", offenbar in nächster Beziehung zur Elektroaffinität steht.

Durch Anwendung z. B. einer von **H. Alterthum** abgeleiteten ν-Formel kann geschrieben werden

$$\varkappa_{At} = C \cdot \frac{4{,}2 \cdot 10^{11}}{\sqrt[3]{V}\,\sqrt[2]{A\alpha}},$$

wo V = Atomvolumen, A = Atomgewicht und α = Ausdehnungskoeffizient; hieraus gehen die obigen qualitativen Schlüsse hervor.

C ist für eine größere Anzahl Elemente berechnet worden (Fig. 4). Es zeigt sich, daß diese aus rein physikalischen Größen berechnete Eigenschaft C der Grundstoffe eine nähere Übereinstimmung mit der Periodizität des periodischen Systems ergibt als alle früher bekannten Eigenschaften; ganz besonders tritt dies durch die stark hervortretende Beziehung zwischen C und der chemischen Valenz zutage.

4. Das Problem, wie die Leitung in metallischen Aggregaten von der Konzentration abhängig ist (Le Chatelier, Roozeboom, Guertler), ist im wesentlichen gelöst worden: die Leitfähigkeit ist eine lineare Funktion der Volumkonzentration, wenn der besser leitende Bestandteil ein zusammenhängendes Ganze bildet. Dies ergibt eine Schlußfolgerung bezüglich der Konstitution der Aggregate, welche mit einer gewissen von R. Arpi beschriebenen Dendritbildung übereinstimmt. Es hat sich herausgestellt, daß, wenn $\varkappa$ eine lineare Funktion vom Volumprozent ist, so ist $\varkappa_{At}$ eine lineare Funktion vom Atomprozent.

5. Für den Zusatzwiderstand B der Mischkristalle wurde eine neue Formel hergeleitet:

$$B = n\,(l - n)\,[n + a\,(l - n)],$$

welche die Beobachtungen besser als die Rayleigh-Liebenowsche Formel wiedergibt.

Diskutiert wurde eine mögliche Beziehung zwischen Zusatzwiderstand und Härte.

6. Für die gaskinetische Elektronenhypothese konnte im betrachteten Gebiet keine Stütze gewonnen werden; auch dürfte gesagt werden können, daß diese Theorie recht gezwungen ist.

7. Die in 1. erwähnte Kontaktauffassung dürfte zu keinen bekannten Tatsachen im untersuchten Gebiet in Widerspruch stehen. Im Gegenteil wird sie von folgenden Umständen gestützt. Durch die Kontaktauffassung war es möglich, die Elektrizitätsleitung der Grundstoffe — wegen ihrer nahen Beziehung zur Atomfrequenz ν — durch eine Formel auszudrücken, welche außer den bekannten Größen V, A, α nur eine Größe C enthält, die eine bemerkenswerte Gesetzmäßigkeit zum periodischen System besitzt (vgl. 3.).

Mit der Kontaktauffassung stimmt wenigstens qualitativ überein: der allgemeine Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Leitfähigkeit der Metalle; weiter die Temperaturabhängigkeit sowohl bei steigender Temperatur im allgemeinen, wie beim Übergang fest-flüssig. Besonders wichtig erscheint, daß die Kontaktauffassung (in Verbindung mit der

Agglomerationshypothese) eine einfache Erklärung von dem von K. Onnes entdeckten supraleitenden Zustande und deren plötzlichem Aufhören ergibt.

Gewisse Anhaltspunkte werden für die Theorie des Zusatzwiderstandes in Mischkristallen gewonnen. Das Joulesche Gesetz — das aus gaskinetischer Auffassung nicht herzuleiten ist (Decombe) — ergibt sich sehr einfach nach der Kontaktauffassung.

8. Es dürfte demgemäß behauptet werden können, daß im Gebiet der Elektrizitätsleitung der Metalle und Legierungen die Kontaktauffassung der Wirklichkeit bedeutend besser entspricht als die gaskinetische Auffassung.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität. Oktober 1915 bis Juni 1916.

(Eingegangen 16. August 1916.)

Berichte.

Bericht über die Ionisierung der chemischen Elemente durch Elektronenstoß.

Von J. Stark.

Mit 24 Figuren.

Inhalt:

1. Literatur.

1. N. Åkesson, Über die Geschwindigkeitsverluste bei langsamen Kathodenstrahlen. Heidelberger Ber. 1914, Nr. 21.
2. F. W. Aston, Experiments on a new cathode dark space in helium and hydrogen. Proc. Roy. Soc. **80**, 45—49, 1908.
3. L. Austin u. H. Starke, Über die Reflexion der Kathodenstrahlen und eine damit verbundene neue Erscheinung sekundärer Emission. Verh. d. D. Phys. Ges. **4**, 106—126, 1902. Ann. d. Phys. **9**, 271—292, 1902.
4. H. Ayrton, The electric arc, p. 217. The Electrician Series, London.
5. O. v. Baeyer, Über langsame Kathodenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 96—114, 1908; Phys. Zeitschr. **10**, 168—176, 1909.
6. R. T. Beatty, Ionisationspotential in Gasen. Phys. Zeitschr. **14**, 622, 1913.
7. R. T. Beatty, On the energy required to ionize an atom. Phil. Mag. **26**, 183—186, 1913.
8. E. S. Bishop, An absolute determination of the minimum ionizing energy of an electron and the application of the theory of ionization by collision to mixtures of gases. Phys. Rev. **33**, 325—353, 1911.
9. E. S. Bishop, Eine absolute Bestimmung der kleinsten Ionisierungsenergie eines Elektrons und die Anwendung der Theorie der Ionisierung durch Stoß auf Gasgemische. Phys. Zeitschr. **12**, 1148—1157, 1911.
10. S. Bloch, Über die sekundäre Kathodenstrahlung in Gasen bei großer Primärgeschwindigkeit. Ann. d. Phys. **38**, 559—587, 1912.
11. N. Bohr, On the constitution of atoms and molecules. Phil. Mag. **26**, 1—25, 476—502, 857—875, 1913.
12. N. Campbell, Ionization by collision. Phil. Mag. **23**, 400—412, 986, 1912.
13. N. Campbell, Ionization by charged particles. Phil. Mag. **25**, 803—817, 1913.
14. B. Davis, Energy necessary to ionize a molecule by impact of negative ions. Phys. Rev. **24**, 93—102, 1907.
15. B. Davis, Eine Theorie der Stoßionisation und die Form der Funktion $\frac{\alpha}{p} = \left(\frac{X}{p}\right)$. Ann. d. Phys. **42**, 807—814, 1913.
16. B. Davis, Application of a theory of ionization by impact to the experiments of Franck and Hertz. Phys. Rev. **5**, 118—125, 1915.
17. H. Dember, Erzeugung positiver Strahlen durch ultraviolettes Licht. Ann. d. Phys. **30**, 137—165, 1909.
18. J. J. E. Durack, Lenard rays. Phil. Mag. **4**, 29—45, 1902.
19. J. J. E. Durack, On the specific ionization produced by the corpuscles given out by radium. Phil. Mag. **5**, 550—561, 1903.

20. A. S. Eve, On the number of ions produced by the β-rays and by the γ-rays from radium *C*. Phil. Mag. **22**, 551—562, 1911.
21. H. W. Farwell, An addition to a theory of ionization by impact. Phys. Rev. **5**, 149—151, 1915.
22. J. Franck u. G. Hertz, Messung der Ionisierungsspannung in verschiedenen Gasen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 34—44, 1913.
23. J. Franck u. G. Hertz, Über den Zusammenhang zwischen Stoßionisation und Elektronenaffinität. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 929—934, 1913; Phys. Zeitschr. **14**, 1115—1117, 1913.
24. J. Franck u. G. Hertz, Zur Theorie der Stoßionisation. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 12—19, 1914.
25. J. Franck u. G. Hertz, Über Zusammenstöße zwischen Elektronen und den Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung derselben. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 457—467, 1914.
26. J. Franck u. G. Hertz, Über die Erregung der Quecksilberresonanzlinie 253,6 $\mu\mu$ durch Elektronenstöße. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 512—517, 1914.
27. W. Frey, Potentialmessungen im elektrischen Nickellichtbogen. Ann. d. Phys. **49**, 937—965, 1916.
28. Ch. Füchtbauer, Über die Geschwindigkeit der von Kanalstrahlen und von Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Metalle erzeugten negativen Strahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 748—750, 1906.
29. A. Gehrts, Reflexion und Sekundärstrahlung lichtelektrisch ausgelöster Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **36**, 975—1026, 1911.
30. J. L. Glasson, The variation of ionizing power with the velocity of cathode rays. Phil. Mag. **22**, 647—656, 1911.
31. R. Holm, Experimentelle Untersuchungen über die geschichtete positive Glimmlichtsäule. Phys. Zeitschr. **9**, 558—562, 1908.
32. R. Holm, Zur Theorie des Glimmstroms. II. (§ 5. Über das durch Elektronenstoß erregte Leuchten der Gase.) Phys. Zeitschr. **15**, 289—293, 1914.
33. R. D. Kleeman, On the ionisation of various gases by α-, β- and γ-rays. Proc. Roy. Soc. **79**, 220—233, 1907.
34. W. Kossel, Über die sekundäre Kathodenstrahlung in Gasen in der Nähe des Optimums der Primärgeschwindigkeit. Ann. d. Phys. **37**, 393—424, 1912.
35. P. Lenard, Über Kathodenstrahlen in Gasen von atmosphärischem Druck und im äußersten Vakuum. Wied. Ann. **51**, 225—267, 1894 (Abschnitt 11).
36. P. Lenard, Über die elektrische Wirkung der Kathodenstrahlen auf atmosphärische Luft. Wied. Ann. **63**, 253—260, 1897.
37. P. Lenard, Über die lichtelektrische Wirkung. Ann. d. Phys. **8**, 149—198, 1902 (Abschnitt 39—45).
38. P. Lenard, Über die Beobachtung langsamer Kathodenstrahlen mit Hilfe der Phosphoreszenz und über Sekundärentstehung von Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **12**, 449—490, 1903.

39. P. Lenard, Über sekundäre Kathodenstrahlung in gasförmigen und festen Körpern. Ann. d. Phys. **15**, 485—508, 1904.
40. F. Mayer, Über sekundäre Kathodenstrahlung in Gasen bei geringer Geschwindigkeit der Primärstrahlung und über deren Absorption. Ann. d. Phys. **45**, 1—28, 1914.
41. P. Neubert, Verschiedene Schichtsysteme in der Wasserstoffglimmentladung. Leipziger Ber. **65**, 75—81, 1913.
42. P. Neubert, Über die Schichtung in der positiven Glimmentladung des Wasserstoffs. Ann. d. Phys. **42**, 1454—1503, 1913.
43. P. Neubert, Über die Schichtung in reinen Gasen und ihre Beeinflussung durch Verunreinigungen. Phys. Zeitschr. **15**, 430—433, 1914.
44. F. H. Newman, Note on the ionization potential of mercury vapour. Phil. Mag. **28**, 753—756, 1914.
45. A. Partzsch, Zur Theorie des lichtelektrischen Stromes in Gasen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 60—73, 1912.
46. A. Partzsch, Zur Theorie des lichtelektrischen Stromes in Gasen. Ann. d. Phys. **40**, 157—193, 1913.
47. W. J. Pawlow, On the ionization of gases by collision and the ionizing potential for positive and negative corpuscles. Proc. Roy. Soc. **90**, 398—411, 1914.
48. P. B. Pentscheff, Über den Spannungsabfall in der positiven Schicht in Wasserstoff. Phys. Zeitschr. **7**, 463, 1906.
49. C. Ramsauer, Über Analogien im Verhalten bewegter Elektronen und Atome gegenüber ruhenden Atomen. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 515—533, 1912.
50. H. Rau, Über die Lichterregung durch langsame Kathodenstrahlen. Ber. d. Phys.-med. Ges. Würzburg 1914, 1—7.
51. T. Retschinsky, Bericht über die elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen. (1910—1915.) Jahrb. d. Rad. u. El. **13**, 66—125, 1916.
52. R. Seeliger, Beitrag zur Theorie der selbständigen Entladung. Ann. d. Phys. **38**, 764—780, 1912.
53. R. Seeliger, Einige allgemeine Bemerkungen zur Theorie der Stoßionisation. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 431—445, 1913.
54. C. A. Skinner, The relation of electrode fall in gases to the potential series. Phil. Mag. **8**, 387—400, 1904.
55. S. Smith, Initial stages of ionization by collision. Phil. Mag. **27**, 963—976, 1914.
56. A. Sommerfeld, Sur l'application de la théorie de l'élément d'action aux phénomènes moléculaires non périodiques. Rapp. et discuss. de la réunion à Bruxelles 1911, Gauthier-Villars, Paris 1912.
57. J. Stark, Über das Zustandekommen der unipolaren Entladung an glühenden Körpern. Phys. Zeitschr. **2**, 17—18, 1901.
58. J. Stark, Über Ionisierung durchströmter Gase und die unipolare Entladung an glühenden Körpern. Ann. d. Phys. **4**, 402—415, 1901.
59. J. Stark, Über Ionisierung von Gasen durch Ionenstoß. Ann. d. Phys. **7**, 417—439, 1902.

60. J. Stark, Ionentheorie der elektrischen Selbstentladung. Ann. d. Phys. **7**, 919—931, 1902.
61. J. Stark, Der Ionenstoß als Ionisator in neueren Versuchen. Ann. d. Phys. **8**, 815—828, 1902.
62. J. Stark, Ionisierung durch den Stoß negativer Ionen von glühender Kohle. Phys. Zeitschr. **5**, 51—57, 1904.
63. J. Stark, Elektrizität in Gasen. Winkelmanns Handbuch der Physik, Bd. IV_1, 2. Aufl., Leipzig 1905, S. 457.
64. J. Stark, Folgerungen aus einer Valenzhypothese. I. Bandenspektrum und Valenzenergie. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 15—27, 1912.
65. J. Stark, Einfaches Verfahren zur Darstellung von Argon; chemische Aktivierung zweiatomiger Gase im Glimmstrom. Phys. Zeitschr. **14**, 497—498, 1913.
66. J. Stark, Über die mehrfache positive Ladung chemischer Atome. Phys. Zeitschr. **14**, 965—969, 1913.
67. J. Stark, T. Retschinsky u. A. Schaposchnikoff, Untersuchungen über den Lichtbogen. Ann. d. Phys. **18**, 213—251, 1905.
68. J. Stark u. G. Wendt, Über verschiedene Bandenspektra des Quecksilbers. Phys. Zeitschr. **14**, 562—568, 1913.
69. W. Steubing, Fluoreszenz und Ionisierung des Quecksilberdampfs. Phys. Zeitschr. **10**, 787—793, 1909.
70. A. Stoletow, Suite des recherches actino-électriques. C. R. **107**, 91—92, 1888.
71. A. Stoletow, Sur les courants actino-électriques dans l'air raréfié. Journ. de Phys. **9**, 468—473, 1890.
72. R. J. Strutt, On the conductivity of gases under the Becquerel rays. Phil. Trans. **196**, 507—527, 1901.
73. J. T. Tate, The low potential discharge spectrum of mercury vapour in relation to ionization potentials. Phys. Rev. **7**, 686—687, 1916.
74. J. J. Thomson, The genesis of the ions in the discharge of electricity through gases. Phil. Mag. **50**, 278—283, 1900.
75. J. J. Thomson, On a kind of easily absorbed radiation produced by the impact of slowly moving cathode rays; together with a theory of the negative glow, the dark space and the positive column. Phil. Mag. **1**, 361—376, 1901.
76. J. J. Thomson, On the velocity of secondary cathode rays from gases. Proc. Cambr. Soc. **14**, 541—545, 1908.
77. J. J. Thomson, Ionization by moving electrified particles. Phil. Mag. **23**, 449—457, 1912.
78. J. J. Thomson, Rays of positive electricity. Longmans, Green and Co., London 1913.
79. J. S. Townsend, The conductivity produced in gases by the motion of negatively charged ions. Phil. Mag. **1**, 198—227, 1901.
80. J. S. Townsend, The theory of ionization of gases by collision. Constable & Co., London 1910.
81. J. S. Townsend, Theory of ionization by collision. Phil. Mag. **23**, 856—859, 1912.

82. J. S. Townsend, Energy required to ionize a molecule by collision. Phil. Mag. **27**, 269—271, 1914.
83. F. Wehner, Schichtabstand und Schichtpotentialdifferenz in der positiven Glimmentladung. Ann. d. Phys. **32**, 49—85, 1910.
84. F. W. Wheatley, Ionization of gases by collision with low electric forces. Phil. Mag. **26**, 1034—1043, 1913.
85. W. Wilson, The variation of ionization with velocity for the β-particles. Proc. Roy. Soc. **85**, 240—248, 1911.

2. Einleitung.

Freie bewegte Elektronen (Kathodenstrahlen) können durch ihren Stoß auf Atome von diesen Elektronen abtrennen; diese Erscheinung wird auch Ionisierung durch Ionenstoß genannt, insofern durch den Stoß positive und negative Ionen entstehen, nämlich die abgetrennten negativen Elektronen einerseits, die positiv zurückbleibenden Restatome andererseits.

Obgleich die Ionisierung durch Elektronenstoß sich so kurz charakterisieren läßt, ist sie doch inhaltsreich und wichtig; ihre Erforschung erstreckt sich bereits über mehr als ein Jahrzehnt und ist heute noch nicht abgeschlossen. Der Zweck des vorliegenden Berichtes ist, eine Übersicht über die von ihr bis jetzt erzielten Ergebnisse zu geben, und auf neue Aufgaben hinzuweisen.

Die Bedeutung der Ionisierung der chemischen Elemente durch Elektronenstoß besteht erstens darin, daß uns diese Erscheinung ein Mittel an die Hand gibt, eine wichtige Struktureigenschaft der chemischen Atome messend zu verfolgen, nämlich in erster Linie eine obere Grenze für die Arbeit zu ermitteln, welche bei der Abtrennung der an ihrer Oberfläche sitzenden Elektronen zu leisten ist. Insofern die abtrennbaren Oberflächenelektronen der chemischen Atome identisch sind mit den Valenzelektronen, welche die Verbindung von Atomen zu chemischen Molekülen vermitteln, ist die theoretische Chemie an der Charakterisierung ihrer Atome durch die Stoßionisierung interessiert.

Zweitens hat die Stoßionisierung, insbesondere die Ionisierung durch Elektronen, grundlegende Bedeutung für das Verständnis der selbständigen elektrischen Strömungen in Gasen. Diese werden ja erst durch sie ermöglicht; im Verlauf dieses Berichtes werden denn auch gewisse Erscheinungen des Glimmstroms und Lichtbogens zur qualitativen und quantitativen Untersuchung der Stoßionisierung herangezogen.

Drittens hat die Stoßionisierung eine große Bedeutung für das Verständnis der spektralanalytischen Erscheinungen. Wie nämlich die

Untersuchung der Lichtemission der Kanalstrahlen[1]) ergeben hat, sind die Träger zahlreicher Serienspektren positive Atomionen; diese werden in den meisten Fällen durch Stoßionisierung erzeugt und vielfach ist dieser Vorgang von Lichtemission begleitet oder gefolgt. In einem späteren Bericht gedenke ich die Bedeutung der Stoßionisierung für die Spektralanalyse eingehend darzustellen.

Die Entdeckung und in erster Linie auch die Erforschung der Ionisierung durch Elektronenstoß verdanken wir P. Lenard. Im Jahre 1894 fand er (35), daß Kathodenstrahlen, welche durch Aluminiumfolie in atmosphärische Luft austreten, diese elektrisch leitend machen, und im Jahre 1897 wies er (36) nach, daß diese Wirkung nicht ausschließlich von Röntgenstrahlen, welche ihrerseits durch die Kathodenstrahlen erzeugt werden, hervorgebracht wird, sondern überwiegend unmittelbar von den Kathodenstrahlen selbst herrührt.

Diese Entdeckung Lenards erfuhr nun durch die Entwicklung der Forschung rasch eine Vertiefung nach zwei Seiten. Einmal wurde durch Lenard, Wiechert, J. J. Thomson und andere das Wesen der Kathodenstrahlen enthüllt, indem sie als Teilchen von elektrischer Ladung, sehr kleiner Masse und großer Geschwindigkeit charakterisiert wurden. Will man an Kathodenstrahlteilchen lediglich die negative elektrische Ladung und die Masse ins Auge fassen, so bedient man sich dafür heutzutage ziemlich allgemein des Wortes Elektron. Denkt man sich das Elektron frei und bewegt, so bezeichnet man es vielfach der Kürze halber und aus historischem Grunde als Kathodenstrahl.

Sodann wurde nahezu gleichzeitig über den Vorgang der Ionisierung eines Gases Licht verbreitet. In Anlehnung an die Erfahrung der elektrolytischen Dissoziation konnte man ja um das Jahr 1897 noch geneigt sein, anzunehmen, daß bei der Ionisierung eines mehratomigen Gases das Molekül in ein positives und negatives Ion von je einer Masse, die von der Größenordnung derjenigen des Moleküls ist, zerlegt werde. Aber diese Annahme ließ von Anfang die Tatsache unerklärt, daß auch einatomige Gase, wie Quecksilber und Helium, ionisiert werden können. Die Erfahrungen über die Kathoden- und Kanalstrahlen in den Jahren nach 1897 brachten aber bald die Erkenntnis, daß die Ionisierung der elementaren Gase durch Stoß in einer Abtrennung negativer Elektronen von dem positiv zurückbleibenden Atom- oder Molekül besteht; auf diesen Vorgang mag allerdings unmittelbar ein

1) J. Stark, Die Atomionen chemischer Elemente und ihre Kanalstrahlenspektra, J. Springer, Berlin 1913.

anderer Vorgang folgen, der selbst nichts mehr mit der Ionisierung zu tun hat, es mögen sich nämlich die abgetrennten Elektronen an benachbarte neutrale Gasmoleküle anlagern und so negative Ionen von großer Masse liefern. Die Ionisierung von Gasmolekülen durch Stoß kann darum, insofern in ihr freie bewegte Elektronen, also mehr oder minder schnelle Kathodenstrahlen geschaffen werden, als eine Emission sekundärer Kathodenstrahlen oder kurzweg als sekundäre Kathodenstrahlung bezeichnet werden. Diese Bezeichnung benützten in der Tat Lenard und seine Schüler.

Ein abgetrenntes, für sich bewegliches Elektron besitzt in bezug auf sein positives Restmolekül einen bestimmten Betrag potentieller Energie (Ionenenergie); zu deren Schaffung muß bei der Ionisierung auf Kosten der kinetischen Energie des stoßenden Elektrons Arbeit geleistet werden. Wenn darum in einem Aggregat von Gasmolekülen die abtrennbaren Elektronen überall in demselben Bindungszustand sich befinden, so kann die Ionisierung in dem Gas erst dann eintreten, wenn die kinetische Energie des stoßenden Elektrons oberhalb eines bestimmten Grenz- oder Schwellenwertes liegt. Und da in den meisten Fällen das stoßende Elektron seine kinetische Energie dadurch gewonnen hat, daß es in einem elektrischen Felde eine Spannungsdifferenz V ohne Energieverlust durchläuft und so an sich die Energie $e\,V$ (e Ladung des Elektrons) aufspeichert, so kann man auch sagen, ein Elektron kann ein Gasmolekül erst oberhalb eines Schwellenwertes einer ohne Energieverlust durchlaufenen Spannungsdifferenz durch seinen Stoß ionisieren. Dieser Grenzwert wird heutzutage allgemein die Ionisierungsspannung eines Gases genannt.

Die Ionisierungsspannung eines Gases ist eine Größe, welche, wie von vornherein zu erwarten ist, der Messung zugänglich ist. Auf ihre Messung hat sich denn auch zunächst das hauptsächliche experimentelle und theoretische Interesse an der Ionisierung durch Elektronenstoß gerichtet und in diesem Bericht nimmt darum die Behandlung der Ionisierungsspannung den größten Raum ein. Gleich hier sei indes auf einen Punkt hingewiesen, der öfter nicht genügend beachtet worden ist. In mehreren Abhandlungen hat man die Ionisierungsspannung, genauer die Größe $e\,V$, der potentiellen Energie des abgetrennten Elektrons in bezug auf sein positives Restmolekül gleichgesetzt. Diese Gleichsetzung würde bedeuten, daß die Energie $e\,V$ restlos in potentielle Ionenenergie übergeführt wird, daß also sowohl die Energie des stoßenden Elektrons wie die des abgetrennten Elektrons unmittelbar nach der Abtrennung Null ist. Dies wird indes nicht

Wirklichkeit sein; denn würde eines der zwei Elektronen, nachdem es einen gewissen Abstand von dem positiven Restmolekül gewonnen hat, die Geschwindigkeit Null haben, so würde es unter der Wirkung der wechselseitigen elektrischen Kraft sofort wieder nach dem positiven Restmolekül zurückfallen und sich anlagern, so daß dieses nicht als positives Ion frei beweglich werden könnte. Wie ich bereits frühzeitig (59) betonte, muß man damit rechnen, daß die Ionisierungsarbeit eV größer als die Ionenenergie ist, daß sonach der Wirkungsgrad der Stoßionisierung, das Verhältnis von Ionenenergie zu Ionisierungsarbeit kleiner als Eins ist.

Durch diese Überlegung büßt der Begriff der Ionisierungsspannung etwas an Wert als charakteristische Konstante für den energetischen Vergleich der Bindungen von Oberflächen- oder Valenzelektronen ein, da ja der Wirkungsgrad der Ionisierung von Fall zu Fall etwas variieren kann.

Es ist im Vorstehenden immer die Ionisierung von Gasmolekülen durch Elektronenstoß ins Auge gefaßt worden. Nachdem festgestellt ist, daß sie in einer Abtrennung gebundener Elektronen besteht, liegt nachstehende Folgerung auf der Hand. Wie ein stoßendes Elektron ein in einem Gasmolekül gebundenes Elektron durch seinen Stoß frei machen kann, so wird es auch ein in einem festen oder flüssigen Körper gebundenes Elektron durch seinen Stoß mit soviel Energie begaben können, daß es aus seiner Bindung sich lösen und aus dem festen oder flüssigen Körper in den angrenzenden Gasraum mit einer gewissen Geschwindigkeit zu fliegen vermag. Ein fester oder flüssiger Körper wird demnach durch Elektronenstoß, also durch auffallende Kathodenstrahlen ionisiert und zur Aussendung mehr oder minder schneller sekundärer Kathodenstrahlen veranlaßt werden können. Daß dies in der Tat der Fall ist, konnten L. Austin und H. Starke (3) und P. Lenard (39) nachweisen. Auf diese Ionisierung oder sekundäre Kathodenstrahlung fester und flüssiger Körper lassen sich die obigen Überlegungen hinsichtlich der Ionisierungsspannung ohne weiteres übertragen. Da zwischen der Bindung abtrennbarer Elektronen in Gasmolekülen und derjenigen in festen Körpern kein prinzipieller Unterschied besteht, so sind die bei der Abtrennung durch Elektronenstoß in Erscheinung tretenden meßbaren Größen, so die Ionisierungsspannung und die Geschwindigkeit der abgetrennten Elektronen (sekundären Kathodenstrahlen), von der gleichen Größenordnung.

Obgleich die sekundäre Kathodenstrahlung fester Körper prinzipiell derselbe Vorgang wie die Ionisierung von Gasen durch Elektro-

nenstoß ist, soll sie der Raumverhältnisse wegen in diesem Bericht nicht eingehend, sondern in einem besonderen Bericht behandelt werden.

3. Ionisierungsspannung nach Lenards Methode der Trennung des Beschleunigungs- und Ionisierungsfeldes.

Lenard verdanken wir nicht allein die Entdeckung der Ionisierung durch Elektronenstoß, sondern auch die bis jetzt beste Methode (37) zur Bestimmung der Ionisierungsspannung. Der Grundgedanke dieser Methode besteht in folgendem. An einer festen Oberfläche *KK* (Fig. 1) werden durch äußere Energiezufuhr (ultraviolette Bestrahlung, Erhitzung) langsame Elektronen zur Emission gebracht. Diese werden durch ein elektrisches Feld zwischen Elektronenquelle *KK* und einer ihr gegenüberstehenden Anode *AA* beschleunigt, durchlaufen so von *KK* bis *AA* die Spannungsdifferenz V_1. Der Gasdruck ist in

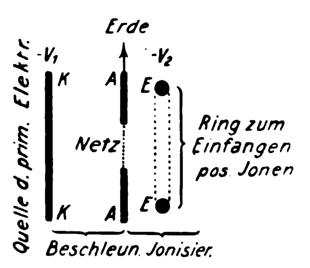


Fig. 1.

dem Beschleunigungsfeld so klein, daß die meisten Elektronen ohne Energieverlust durch Zusammenstöße *AA* erreichen; sie treten also mit der Geschwindigkeit V_1 durch die Öffnungen von *AA* in den Gasraum dahinter, stoßen hier auf Gasmoleküle und können bei genügender Geschwindigkeit positive Ionen erzeugen. Das Auftreten positiver Ionen in dem Ionisierungsfeld hinter *AA* ist das Zeichen für den Eintritt der Stoßionisierung. Zu ihrem Nachweis ist hinter *AA* eine Elektrode *EE*, z. B. nach Lenard ein Ring wie in der Fig. 1, aufgestellt. Dieser ist gegen *AA* eine so große negative Spannung $V_2 > V_1$ gegeben, daß die in das Ionisierungsfeld durch *AA* eintretenden primären Elektronen sie nicht erreichen können, daß an sie vielmehr nur die Ladung der durch Stoß erzeugten positiven Ionen abströmen kann.

Der Verlauf der Messungen mit dieser Anordnung ist folgender. Es wird die beschleunigende Spannungsdifferenz V_1 von Null ausgehend

schrittweise vergrößert und für einen jeden Spannungswert V_1 der positive Strom an EE beobachtet. Dieser ist erst Null und beginnt von einem bestimmten Wert von V_1 ab rasch zu wachsen. Dieser Wert liefert dann die gesuchte Ionisierungsspannung, wenn zu ihm noch die mittlere Anfangsgeschwindigkeit gerechnet wird, mit welcher die primären Elektronen aus ihrer Quelle in das Beschleunigungsfeld übertreten.

H. Dember (17) hat die Lenardsche Methode insofern etwas abgeändert, als er die Ionisierung durch Elektronenstoß in das Beschleunigungsfeld selbst legt, dagegen von diesem wieder das Feld abtrennt, in welchem er die durch Stoß erzeugten positiven Ionen nachweist. Er läßt nämlich die durch Stoß erzeugten positiven Ionen, welche vom

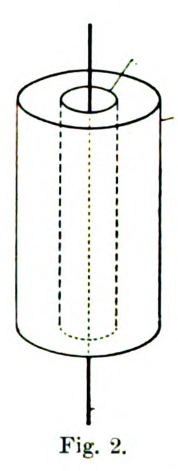


Fig. 2.

Feld nach der Kathode KK beschleunigt werden, durch Löcher in dieser in den Raum dahinter als langsame Kanalstrahlen übertreten und weist sie dann hier mit Hilfe ihrer positiven Ladung nach. Dieses Verfahren ist wegen der verwickelten Verhältnisse, welche hinsichtlich Ladung und Bewegung der Kanalstrahlen obwalten, nicht so durchsichtig und wohl auch nicht so empfindlich wie die unveränderte Lenardsche Methode.

Eine brauchbare Ausführung des Grundgedankens der Lenardschen Methode hat O. v. Baeyer (5) angegeben und erprobt. Als Elektronenquelle benützt er nach der seiner Arbeit entnommenen Fig. 2 einen Heizdraht aus Platin (Kathode KK), dieser ist konzentrisch umgeben von einem Drahtnetz (Anode AA); dieses wieder konzentrisch von einem Metallzylinder (Elektrode EE). Zwischen Heizdraht und Drahtnetz

liegt das Beschleunigungsfeld, zwischen Drahtnetz und äußerem Zylinder das Ionisierungsfeld.

Lenard (37) hat mit Hilfe seiner Methode auch die erste Messung der Ionisierungsspannung gemacht und, obwohl sie als erste mehr die Bedeutung eines Vorversuchs hatte, ist sie bereits ziemlich genau

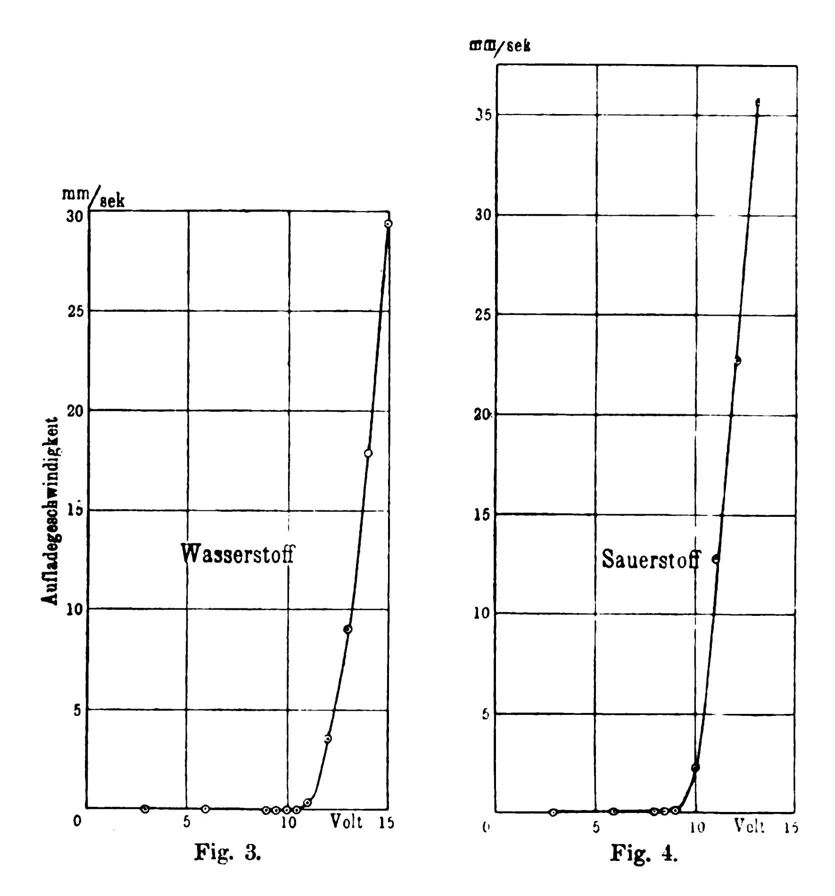


Fig. 3. Fig. 4.

ausgefallen. Er fand nämlich den Wert 11 Volt für Wasserstoff, Luft und Kohlensäure, ein Wert, dem die späteren genaueren Messungen sehr nahe kommen.

Die beiläufige Messung der Ionisierungsspannung durch H. Dember (8 Volt) und durch O. v. Baeyer (10 Volt) hat überwiegend methodische Bedeutung und kann keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit erheben.

Die bis jetzt genauesten Messungen von Ionisierungsspannungen nach der Lenardschen Methode verdanken wir F. Mayer (40), einem Schüler Lenards, und J. Franck und G. Hertz (22). Diese benützten die von Baeyer ausgearbeitete Methode. Der Spannungsabfall längs des Heizdrahtes betrug in ihren Messungen 0,8 Volt. Die Zahl

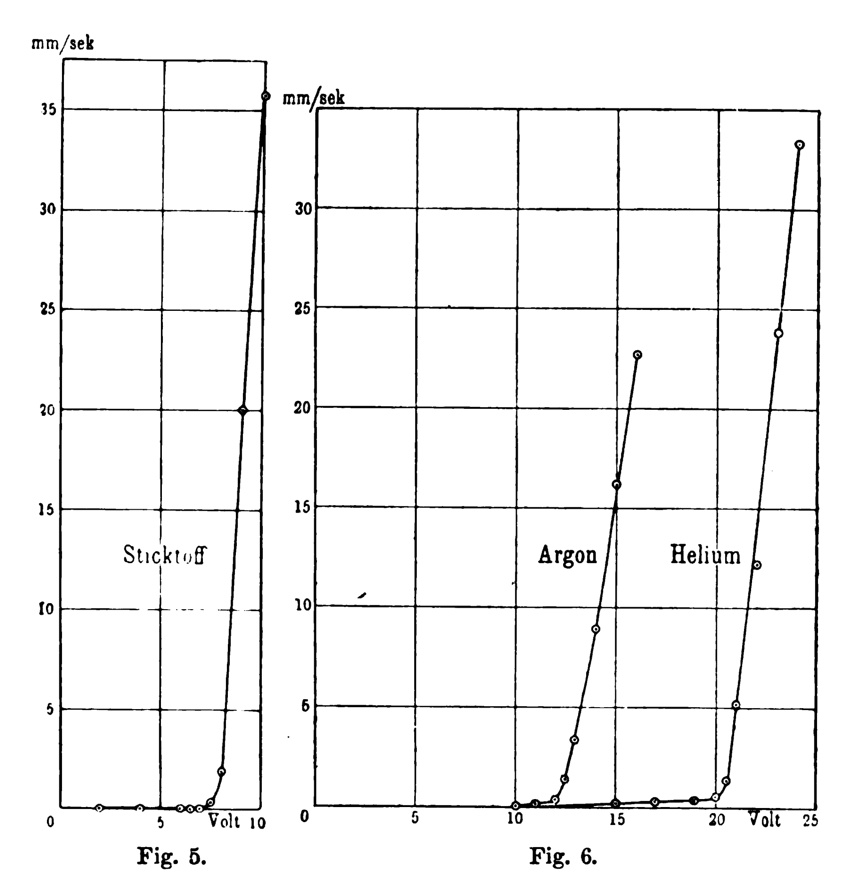


Fig. 5. Fig. 6.

der Elektronen, deren Anfangsgeschwindigkeit aus dem Heizdraht die beschleunigende Spannungsdifferenz V_1 um 1 Volt übertraf, betrug nie mehr als 5 Proz. derjenigen, die mindestens eine dieser Spannung V_1 entsprechende Geschwindigkeit hatten. Die Spannungsdifferenz zwischen äußerem Zylinder und Drahtnetz, welche die primären Elektronen verzögerte und die positiven Ionen nach dem äußeren Zylinder trieb, war immer um 10 Volt größer als die beschleunigende Spannungsdifferenz V_1.

In Fig. 3, 4, 5, 6 sind mehrere von Franck und Hertz mitgeteilte Kurven wiedergegeben; in ihnen bedeutet die Ordinate die Stromstärke der positiven Ionen nach dem äußeren Zylinder, die Abszisse die beschleunigende Spannungsdifferenz zwischen Heizdraht und Drahtnetz. An der Fig. 6 ist zu bemerken, daß im Helium und Argon bereits bei 10 Volt eine schwache Ionisierung einsetzte, bei höheren Spannungen eine sehr viel stärker ansteigende Ionisierung. Die erste schreiben Franck und Hertz einer Verunreinigung ihrer Gase, die zweite den untersuchten Edelgasen selbst zu. Die von ihnen angegebenen Ionisierungsspannungen sind weiter unten mit denjenigen anderer Autoren zusammengestellt.

F. H. Newman (44) scheint nach einem Auszug aus seiner Abhandlung (Beiblätter **39**, 462, 1915) ebenfalls die Lenard-Baeyersche

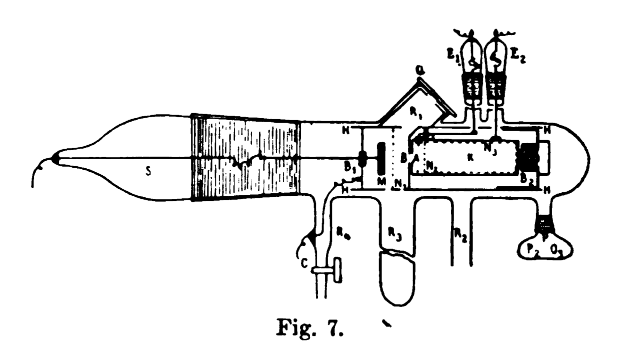


Fig. 7.

Methode zur Bestimmung der Ionisierungsspannung des Quecksilberdampfes angewandt zu haben.

W. J. Pawlow (47) hat zwar ebenfalls wie Baeyer als Elektronenquelle einen erhitzten Körper angewendet, nämlich einen Platinblechstreifen, diesem aber geometrisch ähnlich wie Lenard ein Drahtnetz als Anode (AA) gegenübergestellt und dahinter das Ionisierungsfeld angeordnet.

Eine eingehende und besonders wertvolle Untersuchung über die Ionisierung durch Elektronenstoß wurde unter Lenards Leitung von F. Mayer (40) angestellt. Seiner Abhandlung seien folgende Abschnitte entnommen.

„Die verwendete Vakuumröhre bestand aus einem Schliffstück S und dem eigentlichen Versuchsrohr, das mit mehreren Ansatzteilen versehen war. In der beigegebenen Fig. 7 (ca. $^1/_5$ natürlicher Größe) sind alle diese Teile der Übersichtlichkeit wegen — entgegen der Wirklich-

keit — in eine Ebene verlegt. Auf den Rohransatz R_1, der so kurz als möglich gehalten und dessen Achse gegen die Röhre etwa 45° geneigt war, wurde ein Quarzfenster von 2,5 mm Dicke mit Hilfe des von Lenard angegebenen Vakuumkittes[1]) aufgekittet. Die Röhre R_2 führt zur Pumpe und zum Mc Leodschen Manometer, während die Röhre R_3 der Kühlung diente; sie war gerade an der Stelle angeschmolzen, wo bei den Versuchen die zu beobachtenden Prozesse sich abwickeln sollten, wo also die größte Reinheit der Gase von Dämpfen erwünscht war. Durch die mit Hahn versehene Röhre R_4 erfolgte die Füllung des Versuchsrohres mit den zu untersuchenden Gasen. Am hintersten Teil der Röhre befand sich ein Trockengefäß P, das mit Phosphorpentoxyd gefüllt wurde, während die beiden Schliffstücke E_1 und E_2 mit je einem eingekitteten verzinnten Messingdraht für die Verbindung der inneren Auffangevorrichtungen mit dem Elektrometer vorgesehen waren.

Die Inneneinrichtung der Röhre konzentrierte sich in ihren wesentlichen Teilen auf einen verhältnismäßig kleinen Raum. Einer durch das Bernsteinstückchen B_1 isolierten berußten Messingplatte M befand sich ein berußtes, feinmaschiges Platinnetz N_1 gegenüber, das mit der Hülle H in leitender Verbindung stand. Diese Einrichtung ermöglichte es, den von dem ultravioletten Licht auf der Platte ausgelösten Quanten durch entsprechend gewählte Potentialdifferenzen zwischen Platte und Netz beliebige Geschwindigkeiten zu erteilen. Die Öffnung B einer mit der Hülle verbundenen, den Verhältnissen entsprechend so dicht als möglich an das Platinnetz herangeführten Messingklappe diente der Ausblendung eines Kathodenstrahlbündels, das durch die Blende A des Auffangekäfigs K, die etwas kleiner als B war, eine weitere Ausblendung erfuhr. Der Auffangekäfig K war in der aus der Figur ersichtlichen Weise durch das Bernsteinstück B_2 gegen die Hülle isoliert und konnte mit Hilfe einer Messinghülse in diese eingeführt werden. Es bestand aus einer kleineren vorderen und einer größeren hinteren Kammer, die durch ein feinmaschiges und dünndrahtiges Messingnetz voneinander getrennt waren. Die hintere Kammer wurde in der Richtung des eindringenden Primärstrahls relativ lang gewählt, um den Austritt von Elektronen oder Trägern aus A und den Übertritt von Elektronen und Trägern aus der hinteren in die vordere Kammer auf ein Mindestmaß herabzudrücken. Ferner war die hintere Kammer mit Kupfernetz ausgekleidet, in dem die eindringenden Elektronen sich ver-

1) Käuflich bei Desaga in Heidelberg.

fangen sollten. Die vordere Kammer enthielt einen gegen den Käfig mittels des Bernsteinstückchens B_3 isolierten dünndrahtigen Messingring, der so eingeordnet war, daß zwischen ihm und der inneren Käfigwand nur wenig Zwischenraum blieb, er sich also immer im Schatten des eintretenden Kathodenstrahlbündels befand. Diese besondere Art der Ringeinführung sowie die Wahl recht dünnen Messingdrahtes hat sich bei allen Versuchen als durchaus notwendig erwiesen. Abweichungen von diesen Vorsichtsmaßregeln hatten nämlich stets Versuchsstörungen im Gefolge, die darauf beruhten, daß der Ring unmittelbar von Primärquanten getroffen wurde. Mit Hilfe der Zuleitung C konnte die Hülle mit beliebiger Spannung versehen werden.

Die Bestrahlung der Platte konnte durch eine Zugvorrichtung vom Platz aus eingeschaltet oder unterbrochen werden und erfolgte durch eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus (220 Volt, 3,5 Amp.), die in einer Entfernung von etwa 10 cm vom Quarzfenster stand.

Die Ausführung der Versuche geschah auf folgende Weise. Da die Menge der erzeugten Sekundärkathodenstrahlen durch die gebildete Menge an positiven Trägern gemessen wird, mußte der Käfig bei dieser Messung positiv gegen den Ring, der am Elektrometer lag, geladen werden. Das hatte zur Folge, daß die in den Käfig eindringenden Quanten zunächst ein verzögerndes Feld (zwischen der vorderen Käfigwand und der Ringebene) und dann wieder ein beschleunigendes Feld (zwischen der Ringebene und dem Abschlußnetz gegen die hintere Käfigkammer) passieren mußten. Diese Umstände ließen von vornherein erwarten, daß die Wahl der Höhe der Käfigspannung nicht ohne Einfluß auf die Meßresultate bleiben konnte. Eine kleine Käfigspannung reichte nicht aus, um alle Träger abzufangen, eine zu große Spannung dagegen wirkte störend wegen der erwähnten Verzögerung der Primärquanten und wegen des Durchgreifens der Kraftlinien durch das Netz N_2. Die Versuche lehrten, daß 20 Volt relativ die besten Resultate lieferte; diese Spannung wurde in allen weiteren Experimenten beibehalten." —

„Die Höhe des zu verwendenden Druckes mußte so gering wie möglich gewählt werden, um den Elektronen zwischen Platte und Netz die volle Geschwindigkeit entsprechend der gesamten Potentialdifferenz erteilen zu können." — „Bei der Messung der in den Käfig gelangenden Menge von Primärstrahlen wurden Ring und Käfig mit dem Elektrometer verbunden, die Hülle dagegen geerdet."

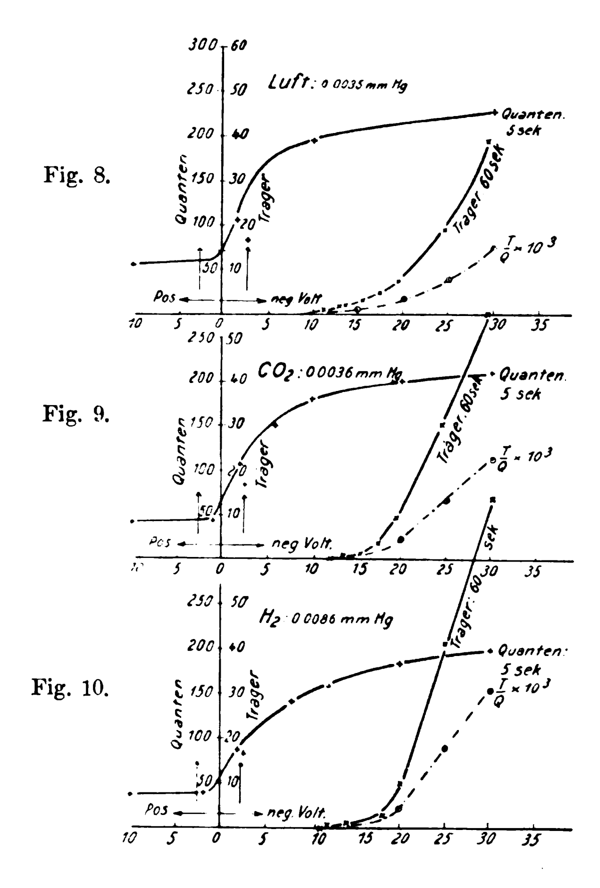
Die der Abhandlung entnommenen Kurven in den Figuren 8 bis 13 stellen seine Messungen graphisch dar. Unter Quanten versteht

Mayer primäre Elektronen, die in das Ionisierungsfeld eintreten, unter Trägern positive Ionen, die hier durch Stoß erzeugt werden. Abszisse ist wieder die beschleunigende Spannungsdifferenz, Ordinate die Stromstärke der primären Elektronen (Quanten) bzw. der an den Auffängerring fließenden positiven Ionen.

„Für die definitiven Ergebnisse der Untersuchung, d. h. die zahlenmäßige Festlegung des ‚Schwellenwertes', ist zu beachten, daß die vom ultravioletten Licht ausgelösten Quanten schon mit Anfangsgeschwindigkeiten begabt sind. Die in Betracht kommenden Normalkomponenten dieser Anfangsgeschwindigkeiten gehen bei Ruß nur bei einer geringen Zahl der Elektronen über 0,5 Volt hinaus, bei den allermeisten ist sie kleiner. So beträgt, wie sich aus einer Beobachtungsreihe des Herrn Lenard ermitteln läßt[1]), der Anteil der mit 0—0,4 Volt Eigengeschwindigkeit von der Platte entweichenden Elektronen an der Gesamtmenge 70 Proz., während nur 20 Proz. eine Anfangsgeschwindigkeit von 0,4 bis 0,8 Volt und nur 5 Proz. eine Anfangsgeschwindigkeit von 0,8 bis 1,2 Volt besitzen. Betrachtet man 0,5 Volt als mittlere Geschwindigkeit, so hat man die Ordinatenachse bei den Kurven in den Figuren 8 bis 13 parallel mit sich selbst um 0,5 Volt nach der negativen Seite zu verschieben, da unter dieser Voraussetzung einer an die Platte gelegten Spannung von x Volt immer eine Strahlgeschwindigkeit von $x + 0,5$ Volt entspricht."

Bevor die von verschiedenen Autoren erhaltenen Werte der Ionisierungsspannungen zusammengestellt werden, seien die Lenard-Mayersche und die Lenard-Baeyersche Methode hinsichtlich ihrer Vorteile und Nachteile miteinander verglichen. Diese hat gegenüber jener den Nachteil, daß sie auf chemisch zusammengesetzte Gase, die bei der Temperatur des Heizdrahtes zersetzt werden, nicht angewendet werden kann; auch läßt sich bei ihr ein Gas wegen der Gasabgabe aus dem Heizdraht nicht so leicht rein halten wie bei der anderen Methode. Dagegen hat sie gegenüber dieser den Vorteil größerer Empfindlichkeit. Einmal ist nämlich die Zahl der von einem Heizdraht ausgesandten Elektronen größer als diejenige an einer ultraviolett bestrahlten Metallplatte und damit auch die Zahl der durch ihren Stoß erzeugten positiven Ionen. Sodann ist bei der Lenard-Baeyerschen Methode die elektrische Feldstärke, welche die positiven Ionen nach der mit dem Elektrometer verbundenen Elektrode EE (Fig. 1) treibt, am Orte

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8, S. 149, Fig. 2 (Kurve für Ruß), 1902.



der Stoßionisierung erheblich größer als bei der Lenard-Mayerschen Methode. Ist darum bei kleinen Geschwindigkeiten der primären Elektronen deren Geschwindigkeit und diejenige der sekundären Elektronen unmittelbar nach dem Ionisierungsstoß klein, so bleiben sie in der Nähe der positiven Ionen liegen und es reicht eine kleine Feldstärke nur in wenigen Fällen hin, aus der sofort einsetzenden Wiedervereinigung die positiven Ionen nach der Elektrode EE zu treiben. Dies mag der Grund sein, warum die Kurven Mayers (Figuren 8 bis 13) unmittelbar nach der Ionisierungsspannung langsamer als diejenigen von Franck und Hertz ansteigen. Auf diese Überlegung werden wir weiter zurückzukommen haben. Ist sie richtig, dann wird die Lenard-Mayersche Methode für die Messung der Ionsierungsspannung weniger empfindlich sein als die Lenard-Baeyersche.

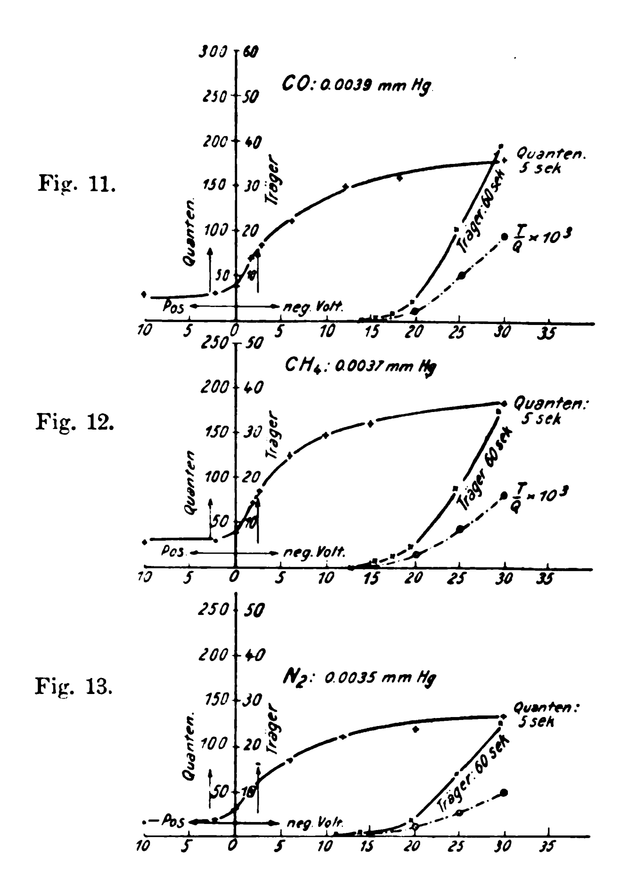


Fig. 11.

Fig. 12.

Fig. 13.

Ionisierungsspannungen in Volt nach Mayer:

H_2	N_2	O_2 (Luft)	CO	CO_2	CH_4
11,5	11,8	9,5 ,	14,5	12,5	13,5

Ionisierungsspannungen nach Franck und Hertz:

H_2	N_2	O_2	He	Ne	Ar
11	7,5	9	20,5	16	12

Ionisierungsspannungen nach Pawlow:

H_2	He
11	20

Ionisierungsspannung nach Newman:

Hg
5

Gemäß dem Vorstehenden weicht der Wert Mayers für die Ionisierungsspannung von N_2 (11,8 Volt) erheblich von demjenigen (7,5 Volt) ab, den Franck und Hertz angeben. Mayer bemerkt hierzu, daß er trotz sorgfältigster Nachprüfung in reinem Stickstoff den höheren Wert gefunden habe, und vermutet, daß der Wert von Franck und Hertz durch eine Verunreinigung gefälscht sei.

4. Ionisierungsspannung aus Messungen an der gemischt unselbständigen Strömung.

Unter einer unselbständigen Strömung in einem Gas wird bekanntlich eine Strömung verstanden, in deren Feld die Ionen durch Energiezufuhr von außen her, z. B. durch Röntgenstrahlen erzeugt werden; unter selbständiger Strömung eine solche, welche ihre Ionen durch Arbeitsleistung aus ihrem eigenen Feld heraus mittels Ionenstoß erzeugt; unter gemischt unselbständiger Strömung eine solche, welche einen Teil ihrer Ionen durch Energiezufuhr von außen her erhält, den übrigen Teil dagegen mit deren Hilfe durch Stoßionisierung selbst erzeugt.

Den ersten Fall einer gemischt unselbständigen Strömung hat A. Stoletow (70, 71) bereits im Jahre 1888 beobachtet, freilich ohne die in ihr spielenden Vorgänge deuten zu können. Er fand nämlich, daß der lichtelektrische Strom zwischen einer ultraviolett bestrahlten Kathode und einer Anode bei geeignet kleinem Gasdruck mit wachsender Elektrodenspannung erst anstieg, darauf einen nahezu konstanten Wert erreichte, dann mit weiter wachsender Spannung wieder sehr rasch größer wurde. Ähnlich ergab sich, daß bei einer konstanten Elektrodenspannung größer als 30 Volt der lichtelektrische Strom mit sinkendem Gasdruck erst langsam bis zu einem Maximum anwuchs und darauf wieder abnahm.

J. S. Townsend (79) erkannte als erster, daß in den Versuchen Stoletows die Ionisierung des Gases durch den Stoß der Elektronen mitspielte, welche an der Kathode durch die ultraviolette Bestrahlung losgelöst und dann durch das elektrische Feld auf ihrem Wege zur Anode beschleunigt wurden. Es lag nahe (57, 58), dasselbe Erklärungsprinzip auf andere Fälle gemischt unselbständiger Strömungen, insbesondere auf die Strömung von einer glühenden Kohle als Kathode durch ein verdünntes Gas nach einer kalten Anode anzuwenden.

Townsend hat unter dem Gesichtspunkt des von ihm erkannten Erklärungsprinzips eine Reihe eigener Messungen ausgeführt und eine

Theorie zur Darstellung seiner Beobachtungen entwickelt. Unter den Voraussetzungen dieser Theorie befindet sich auch die Annahme, daß ein negatives und positives Ion erst dann durch seinen Stoß ein Gasmolekül ionisieren kann, wenn seine kinetische Energie, die es aus dem von Zusammenstoß freien Fall durch eine Spannungsdifferenz erhält, einen bestimmten Schwellenwert überschritten hat. Townsends Theorie nimmt also die Ionisierungsspannung als Konstante in ihre Rechnung auf, und führt in Anwendung auf die Beobachtungen des Ganges der Stromstärke mit Elektrodenspannung und Gasdruck zu ihrer rechnerischen Ermittlung. Und so scheint es, als ob Townsends Theorie eine Methode zur Bestimmung der Ionisierungsspannung lieferte. Dies trifft indes nicht zu. Townsends Theorie macht nämlich noch weitere Voraussetzungen und diese entsprechen zum mindesten nicht in allen Fällen der Wirklichkeit. Infolgedessen hat sie von mehreren Seiten Kritik und Ablehnung erfahren. So weist Kossel (34) darauf hin, daß es unzulässig ist, unter den Versuchsbedingungen Townsends alle negativen Ionen als einheitlich zu betrachten, ohne zwischen negativen Elektron- und Molekülionen zu unterscheiden; ferner macht er darauf aufmerksam, daß Townsends Annahme über die mittlere freie Weglänge der negativen Ionen nicht der Wirklichkeit entspricht. Seiner Kritik schließt sich Mayer (40) an. Franck und Hertz (23, 24) zeigen, daß Townsends Voraussetzung nicht allgemein richtig ist, daß jeder Zusammenstoß eines Elektrons zu dessen vollständiger Bremsung führt. Auch ist die Wiedervereinigung der positiven und negativen Ionen in Townsends Theorie nicht der Wirklichkeit entsprechend berücksichtigt. Endlich mag innerhalb einer elektrischen Strömung von einem stoßenden Elektron eine etwas größere Energie verlangt werden, als der Ionisierungsspannung nach Lenards Methode entspricht, damit das stoßende und das abgetrennte Elektron eine genügend große Geschwindigkeit zum Fortlaufen von dem positiven Restmolekül erhalten, eine Überlegung, welche weiter unten näher begründet ist.

Die vorstehenden Einwände lassen erkennen, daß Townsends Theorie nicht der Wirklichkeit entspricht und die Ionisierungsspannung nicht richtig liefern kann. Und so hat Lenard recht behalten, der schon frühzeitig (38) mit folgenden Worten auf die Verwickeltheit der Verhältnisse in Townsends Theorie und Beobachtungen hinwies: „— es erscheint schwer, die offenbar größere, daselbst in Betracht kommende Mannigfaltigkeit gleichzeitiger, noch unerforschter Vorgänge zu sondern, ehe wenigstens einige davon einzeln zur Beobachtung gebracht sind."

Townsend hat seine eigenen Messungen und die seiner Schüler in einer Einzelschrift (80) zusammengefaßt. Dort findet man die ältere Literatur; in der gleichen Richtung bewegen sich neuere Abhandlungen von ihm (81, 82), Wheatley (84) und Smith (55). Den gleichen Gegenstand und Grundgedanken haben theoretische und experimentelle Arbeiten von B. Davis (14, 15, 16), E. S. Bishop (8, 9), A. Partzsch (45, 46) und H. W. Farwell (21).

Ich habe zwar ebenfalls von Anfang an Townsends Theorie der Stoßionisierung in der gemischt unselbständigen Strömung ver-

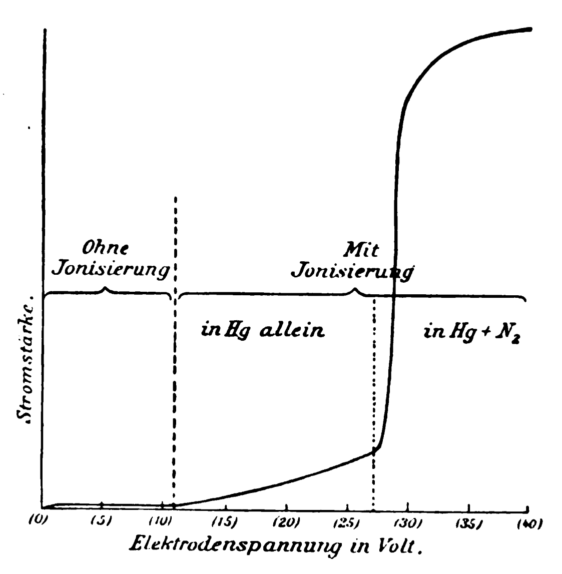


Fig. 14.

worfen, ich glaubte (62) aber doch einen Fall derselben zur Bestimmung der Ionisierungsspannung benützen zu können, nämlich die Strömung zwischen glühender Kohle und einer kalten Anode durch ein verdünntes Gas. Einem kurzen Kohlenfaden wurde in 6 mm Abstand ein 1,5 mm dicker Metallstift gegenübergestellt. Der auf Weißglut bei 6 Volt Klemmspannung erhitzte Kohlefaden war Kathode, der Metallstift Anode; das Gas zwischen ihnen Stickstoff mit gesättigtem Quecksilberdampf von Zimmertemperatur. Es wurde für eine Reihe abnehmender Drucke die Stromstärke für eine Reihe von Elektrodenspannungen aufgenommen. So konnte derjenige Druck empirisch ermittelt werden, bei dem die Elektrodenspannung merklicher Stoßioni-

sierung ein Minimum war. Der Eintritt der Stoßionisierung gab sich in dem Auftreten eines Wendepunktes in der Kurve Stromstärke-Elektrodenspannung kund. Eine solche Kurve ist in Fig. 14 dargestellt. Die Abszissen eines Wendepunktes wurden als Ionisierungsspannung genommen und so diejenige des Quecksilbers zu 11 Volt, diejenige des Stickstoffs zu 27 Volt angegeben. Kürzlich hat J. T. Tate (73) ähnlich wie ich die Kurve Stromstärke-Elektrodenspannung in Quecksilberdampf aufgenommen und ebenso wie ich den Wendepunkt bei 10 Volt gefunden. Er hält diesen Wert irrtümlich wie ich früher für die Ionisierungsspannung des Quecksilbers.

So roh die Methode ist, so hat sie doch zum erstenmal für zwei verschiedene Gase, *Hg* und N_2, die Verschiedenheit ihrer Ionisierungsspannungen feststellen lassen, ähnlich wie später Franck und Hertz an verunreinigtem Helium zwei Ionisierungsspannungen beobachteten (vgl. Fig. 6). Nun stimmen freilich die von ihr gelieferten Werte der Ionisierungsspannungen nicht mit denjenigen nach der Lenardschen Methode überein. Daraus folgt, daß das von mir angegebene Verfahren zur Ermittlung der Ionisierungsspannung nicht geeignet ist. Gleichwohl behalten jene Beobachtungen ein Interesse durch die Frage nach dem Grunde dafür, daß sie die Ionisierungsspannungen etwa um das Doppelte zu groß lieferten.

Man könnte diesen Grund zunächst in der Unempfindlichkeit der Methode vermuten und sagen: Die Zahl der positiven Ionen, welche durch den Elektronenstoß bei beginnender Ionisierung erzeugt werden, ist klein verglichen mit der Stromstärke der an die Anode gehenden negativen Elektronen, ihre Stromstärke wird darum erst bei stärkerer Ionisierung, also bei größerer Elektrodenspannung merklich. Diese Überlegung ist indes nicht zutreffend. Die Kurve in Fig. 14 läßt ja erkennen, wie außerordentlich steil die Stromstärke bei 27 Volt ansteigt; diese Erscheinung erklärt sich daraus, daß das Auftreten positiver Ionen an der Anode infolge von Ionisierung sofort auch die Stromstärke der von der Kohle kommenden Elektronen vergrößert; die positiven Ionen werden nämlich durch das elektrische Feld nach der Kathode zu beschleunigt und bewirken bei ihrem Auftreffen auf den hoch erhitzten Kohlefaden eine gesteigerte Emission negativer Elektronen.

Der Grund der betrachteten Erscheinung scheint mir vielmehr in folgender Überlegung zu suchen zu sein. Damit die positiven Ionen, welche aus der Abtrennung negativer Elektronen von neutralen Molekülen durch Ionenstoß entstehen, in erheblicher Zahl frei beweglich werden und an einer elektrischen Strömung teilnehmen können,

muß die Geschwindigkeit des stoßenden und des abgetrennten Elektrons nach dem Stoß relativ zum positiven Restmolekül einen gewissen Betrag überschreiten, sonst wird bei dem größerem Teil der durch Stoß ionisierten Moleküle die Ionisierung durch die Anlagerung eines Elektrons sofort wieder rückgängig. Innerhalb einer Strömung muß darum die Spannung, welche frei bewegliche Ionen in einer Zahl von der Ordnung der Elektronionen aus deren Beschleunigung und Stoß liefern soll, merklich größer sein als die Ionisierungsspannung, welche zur Abtrennung eines Elektrons von einem Molekül eben genügt.

Aus diesen Umständen mag sich auch erklären, daß in Mayers Kurven (vergl. Fig. 8—13) das Verhältnis der erzeugten positiven Ionen (Träger) zu den primären Elektronen (Quanten) zwischen dem Wert der Ionisierungsspannung und etwa dem Doppelten bis Dreifachen sehr klein ist. Diese Erscheinung muß vor allem bei der Anordnung Mayers hervortreten, da bei ihr die elektrische Feldstärke am Orte der Stoßionisierung klein ist. Viel weniger kann sie sich bei der von Franck und Hertz benutzten Baeyerschen Anordnung bemerkbar machen, da bei dieser die Feldstärke am Ort der Stoßionisierung sehr viel größer ist und so die sofortige Wiedervereinigung von erzeugten positiven Ionen mit benachbarten langsamen Elektronen zurückdrängen kann. Hierin wurde bereits oben der entscheidende Grund der größeren Empfindlichkeit der Lenard-Baeyerschen Methode gesucht.

5. Ionisierungsspannung aus Messungen am Glimmstrom.

J. J. Thomson (74, 75) hat als erster die Bedeutung der Ionisierung durch Ionenstoß für das Verständnis der selbständigen Strömungen erkannt und eine Theorie der ungeschichteten und geschichteten positiven Säule und des negativen Glimmlichts gegeben. Nach ihm habe ich dann denselben Gedanken auf eine eingehende Zergliederung aller selbständigen Strömungen und aller Teile derselben angewandt. Dadurch gelang es mir, Ordnung und Einfachheit in die bunte Mannigfaltigkeit der bis dahin überwiegend phänomenologischen Beobachtungen an elektrischen Entladungen in Gasen zu bringen. Diesem Zwecke dienten einerseits mehrere Abhandlungen (59, 60, 61), andererseits eine zusammenfassende Darstellung in meinem Buche „Die Elektrizität in Gasen" (Leipzig 1902) und ein Artikel (63) in Winkelmanns Handbuch der Physik (Leipzig 1905). Wenn ich heute nach mehr als einem Jahrzehnt auf jene Arbeiten zurückblicke, so muß ich zwar gestehen, daß

in ihnen noch manche Fehler enthalten sind, gleichwohl habe ich die Genugtuung, daß die Grundlinien jener Arbeiten der experimentellen Prüfung standgehalten haben und daß sie für die experimentelle Forschung und die literarische Darstellung dieses Teiles der Physik von Nutzen gewesen sind.

Hier kann es sich selbstverständlich nicht darum handeln, das Wirken der Stoßionisierung in allen Einzelheiten der selbständigen Strömungen zu verfolgen; sondern es soll lediglich geprüft werden, aus welchen Beobachtungen an ihnen die Ionisierungsspannung ermittelt oder ein Schluß auf den Vorgang der Ionisierung durch Elektronenstoß gezogen werden kann.

Nach den von Thomson und Seeliger (52) und mir gegebenen Darlegungen hat in jeder Schicht der positiven Säule Ionisierung durch Stoß von Seite der Elektronen statt, welche aus der vorhergehenden Schicht in der Richtung Kathode-Anode kommen. Die zur Ionisierung in einer Schicht notwendige kinetische Energie gewinnen somit hierbei die Elektronen, indem sie den Spannungsabfall der vorhergehenden Schicht ganz oder zum Teil ohne Energieverlust durchlaufen. Der auf einer Schicht liegende Spannungsabfall kann darum, so folgerte ich, nicht unter einen bestimmten Mindestwert sinken und dieser Mindestwert sei die Ionisierungsspannung des durchströmten Gases.

Nun haben alle späteren Messungen den ersten Teil dieser Folgerung bestätigt, dagegen ist es fraglich, ob der zweite Teil genau richtig ist. P. B. Pentscheff (48) hat als erster auf meine Anregung den Spannungsabfall der positiven Schicht in Wasserstoff gemessen. Er hat mit sehr reinem Wasserstoff gearbeitet und die rote Schichtung gehabt, welche später P. Neubert (41) als neu beschrieben hat. Nach Pentscheff beträgt der Mindestwert der Schichtspannung in reinem Wasserstoff 20 Volt. Dies ist erheblich mehr als die Ionisierungsspannung des Wasserstoffs (11 Volt) nach der Lenardschen Methode. Nun gibt zwar später R. Holm (31) jenen Mindestwert zu 13 Volt, P. Neubert (42) für rote und „blaue" Schichten zu 11,9—12,1 Volt an. Indes ist nicht sicher, ob diese Werte für völlig reinen Wasserstoff gültig sind. Schon Pentscheff hat nämlich für verunreinigten Wasserstoff den Wert 13 Volt gefunden und P. Neubert (42) stellt selbst fest, daß die „blaue" Schichtung in Wasserstoff durch eine Verunreinigung hervorgerufen wird. Die Beimischung eines Gases von kleiner zu einem Gas von größerer Ionisierungsspannung setzt nämlich die Spannung der positiven Schicht empfindlich bis in die Nähe der kleineren Ionisierungsspannung herab. So hat F. Wehner (83), wor-

auf P. Neubert hinweist, die Verunreinigung des Wasserstoffs durch Quecksilberdampf nicht beachtet und darum als scheinbare Schichtspannung des Wasserstoffs 5,69—6,38 Volt erhalten. Dieser Wert liegt der Ionisierungsspannung des Quecksilbers nach der Lenardschen Methode (5 Volt) sehr nahe.

Wenn sich nun auch bewahrheiten sollte, daß die Schichtspannung in völlig reinem Wasserstoff den Mindestwert 13 Volt erreicht, so würde dieser Wert doch immer noch merklich größer sein als die Ionisierungsspannung nach der Lenardschen Methode. Ebenso ist der Mindestwert der Schichtspannung für Hg-Dampf in H_2 (6 Volt) merklich größer als die Ionisierungsspannung des Quecksilbers (5 Volt).

Dieser Unterschied zwischen den Mindestwerten der Schicht- und der Ionisierungsspannung wird weiter unten zu deuten sein. Auf alle Fälle lassen die obigen Feststellungen folgern, daß die Ionisierungsspannung aus Messungen an der positiven Schicht nicht genau bestimmt werden kann. Eine hierauf gegründete Methode wäre ja ohnehin nur in ganz wenigen Fällen anwendbar, da die meisten elementaren Gase in völlig reinem Zustand keine geschichtete positive Säule liefern, wie neben anderen vor allem Neubert (43) festgestellt hat.

Die Anodenschicht des Glimmstroms ist eine weitere Partie, in welcher der Spannungsabfall in erster Linie durch die Forderung der Ionisierung durch Elektronenstoß bedingt wird. Liegt nämlich vor der Anode des Glimmstroms dessen positive Säule oder der dunkle Zwischenraum, so steigt der Spannungsabfall unmittelbar vor ihr infolge der Abwanderung der positiven Ionen nach der Kathode zu soweit an, bis die auf die Anode zu wandernden negativen Elektronionen eine so große kinetische Energie gewinnen, daß sie durch ihren Stoß hinreichend viele positive Ionen im Gase neu erzeugen. Nun könnte man auf den ersten Anschein erwarten, daß der Mindestwert des Anodenfalls eines Gases gleich seiner Ionisierungsspannung nach der Lenardschen Methode sei. Die Erfahrung lehrt indes, daß der Anodenfall eines Gases im allgemeinen fast doppelt so groß ist wie seine Ionisierungsspannung. So gibt C. A. Skinner (54) als Mindestwerte des Anodenfalls an Platin für H_2 17,3, für N_2 18,5, für O_2 22,2 Volt an, während die Ionisierungsspannungen für H_2 11, für N_2 7,5—11,8, für O_2 9,5 Volt sind. Zur Erklärung dieses Unterschieds könnte man zunächst vermuten, daß die Höhe des Anodenfalls in erster Linie nicht durch die Stoßionisierung, sondern durch einen anderen Vorgang bedingt werde. In der Tat spielt an der Anode des Glimmstroms neben der Stoßionisierung noch ein weiterer Vorgang. Die auf die Anode

zufliegenden beschleunigten Elektronen treffen nämlich nur zum Teil Gasmoleküle, zum Teil stoßen sie auf die Atome der Anode und werden von ihnen reflektiert oder veranlassen sie, wie eingangs bereits erwähnt wurde, durch Ionisierung zur Emission sekundärer Kathodenstrahlen. Diese Reflexion und Emission von Elektronen entgegengesetzt zur Richtung des Glimmstroms selbst verlangt einen Spannungsabfall unmittelbar vor der Anode, welcher groß genug ist, die von ihr emittierten Elektronen wieder zu ihr zurückzutreiben. Dieser Spannungsabfall zur Rückbeschleunigung der Anoden-Elektronen ist indes im allgemeinen kleiner als der Spannungsabfall für die Stoßionisierung. Wie nämlich A. Gehrts (29) gezeigt hat und weiter unten noch eingehender behandelt werden wird, ist die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen aus einem Metall im allgemeinen kleiner als 8 Volt, selbst für erheblich größere Geschwindigkeiten der primären Strahlen. Der Spannungsabfall, welcher Stoßionisierung zur Folge hat, genügt also im allgemeinen auch zur Rückbeschleunigung der Anodenelektronen. Freilich mag dieser Spannungsabfall an der Anode durch die Nebenleistung der Rückbeschleunigung der Anoden-Elektronen etwas vergrößert werden, um so mehr je intensiver die sekundäre Kathodenstrahlung des Anodenmetalls ist. So mag sich erklären, daß der Anodenfall um einige Volt mit dem Anodenmetall variiert; z. B. beträgt er nach Skinner in N_2 an *Pt* 18,5, an *Al* 21,9; in O_2 an *Pt* 22,2, an *Al* 23,9 Volt.

Indes wird durch die vorstehenden Erwägungen nicht erklärt, warum der Anodenfall um mehr als 50 Proz. gegenüber der Ionisierungsspannung, also bei H_2 um mehr als 6, bei N_2 um mehr als 7 und bei O_2 um mehr als 12 Volt erhöht erscheint. Der Grund für diesen Unterschied dürfte in folgender Überlegung zu suchen sein. Der Mindestwert des Anodenfalles hat den auf die Anode zu wandernden Ionen soviel kinetische Energie zu erteilen, daß durch ihren Stoß im Gas unmittelbar vor der Anode genügend viele frei bewegliche positive Ionen in einer Zahl von der Ordnung der stoßenden primären Elektronen erzeugt werden, wie sie die Stärke des Glimmstroms verlangt. Wichtig ist, daß die durch Stoß erzeugten positiven Ionen frei beweglich werden und wenigstens für einige Zeit an der elektrischen Strömung teilnehmen können; es genügt nicht, daß wie vielleicht bei der Ermittlung der Ionisierungsspannung nach der Lenardschen Methode nur ein kleiner Teil der erzeugten positiven Ionen frei beweglich wird, während die übrigen mit benachbarten, verhältlich ruhenden Elektronen sofort gekoppelt und wiedervereinigt werden. Und so scheint es, daß

die Zahl der durch Elektronenstoß erzeugten positiven Ionen, welche frei beweglich in die elektrische Strömung eintreten können, erst dann von der Ordnung der Zahl der primären stoßenden Elektronen wird, wenn der von diesen durchlaufene Spannungsabfall merklich größer (um mehr als 50 Proz.) wird als die Ionisierungsspannung, welche nach der Lenardschen Methode für die eben beginnende Ionisierung erhalten wird.

Die vorstehende Folgerung aus dem Unterschied zwischen dem Anodenfall und der Ionisierungsspannung deckt sich, wie man sieht, mit derjenigen, welche oben aus den Versuchen an der gemischt unselbständigen Strömung gewonnen wurde. Wenn wir somit auch darauf verzichten müssen, die Ionisierungsspannung mit Hilfe des Anodenfalls des Glimmstroms zu ermitteln, so verdanken wir doch den obigen Erwägungen die Erkenntnis, daß zwischen der kinetischen Energie der Elektronen oder dem von ihnen ohne Energieverlust durchlaufenen Spannungsabfall und der Zahl der durch ihren Stoß erzeugten Ionen, welche in einem elektrischen Feld frei beweglich wandern können, ein Zusammenhang besteht, daß nämlich in der Nähe der Ionisierungsspannung diese Zahl im Verhältnis zu derjenigen der primären Elektronen sehr klein ist und wenigstens in einem verhältlich schwachen Feld erst durch einen Spannungsabfall, der 50—100 Proz. größer als die Ionisierungsspannung ist, von der Ordnung derjenigen der primären Elektronen wird. Dieser Zusammenhang wird ja durch die Kurven Mayers in den Figuren 8—13 unmittelbar ersichtlich; bei der Wichtigkeit der Sache und bei dem Unterschied der Kurven von Mayer und Franck und Hertz in diesem Punkte ist es aber wertvoll, daß jene Beziehung auch noch auf anderem Wege bestätigt wird.

6. Ionisierungsspannung aus Messungen am Lichtbogen.

Der Lichtbogen hat mit dem Glimmstrom die positive Säule und die Anodenschicht gemeinsam. Was von dem Anodenfall des Glimmstroms im Verhältnis zur Ionisierungsspannung gesagt wurde, gilt darum ohne weiteres auch von dem Anodenfall des Lichtbogens; er ist durch die Forderung bedingt, daß die von der Kathode herkommenden Elektronen aus dem Spannungsabfall vor der Anode soviel kinetische Energie gewinnen, daß sie durch ihren Stoß eine angenähert gleich große Zahl positiver Ionen erzeugen und für die elektrische Strömung frei beweglich machen können. Wie beim Glimmstrom ist nun beim Lichtbogen der Mindestwert des Anodenfalls größer als die Ionisierungsspannung. So wurde von mir, T. Retschinsky und A. Schaposchni-

koff (67) dieser Mindestwert zu 6,35 Volt an flüssigem Quecksilber, zu 6,1 Volt an Eisen durch eingehende Messungen bestimmt, während die Ionisierungsspannung des Quecksilbers nach der Lenardschen Methode nur 5 Volt beträgt.

Eine zweite Strompartie des Lichtbogens, in welcher Stoßionisierung durch Elektronionen statthat, ist das kathodische Lichtbüschel. An der Kathode des Lichtbogens ist ja auf einer verhältlich kleinen Basis die Stromdichte sehr groß, so groß, daß die Strombasis infolge ihrer Weißglut die für die elektrische Strömung notwendigen negativen Elektronen in den Gasraum ausstrahlt. Darin besteht der Unterschied vom Glimmstrom; an dessen kathodischer Strombasis ist nämlich die Stromdichte und damit die Temperatur sehr viel niedriger und es müssen die für die Strömung notwendigen negativen Elektronen durch den Stoß der positiven Ionen, welche auf das Kathodenmetall auftreffen, angenähert gleich viele Elektronen losgeschlagen und zur Emission in den Gasraum gebracht werden. Der Mindestwert des Kathodenfalls des Glimmstroms (normaler Kathodenfall) ist darum durch die Forderung bestimmt, daß durch ihn die positiven Ionen genügende kinetische Energie zur Stoßionisierung (sekundäre Kathodenstrahlung) des Kathodenmetalls erhalten. Dieser Mindestwert reicht mehr als hin, die von der Kathode kommenden Elektronen zur Stoßionisierung des Gases vor der Kathode zu befähigen.

Anders liegt der Fall beim Lichtbogen. Hier wird, wie ich (67) darlegte, der Kathodenfall durch die Forderung bestimmt, daß er die aus der kathodischen Strombasis heraus dampfenden Elektronen soviel kinetische Energie gewinnen läßt, daß sie durch ihren Stoß in dem gleichzeitig mit ihnen aus der kathodischen Strombasis kommenden Metalldampf hinreichend viele positive Ionen für die elektrische Strömung frei beweglich machen.

Früher nun habe ich den Mindestwert des Kathodenfalls des Lichtbogens der Ionisierungsspannung des Kathoden-Metalldampfes gleichgesetzt. Auf Grund der Erkenntnis durch die vorausgehende Zergliederung bedarf jene Gleichsetzung einer gewissen Einschränkung. Es ist zu erwarten, daß der Kathodenfall des Lichtbogens aus dem gleichen Grunde wie der Anodenfall größer ist als die Ionisierungsspannung nach der Lenardschen Methode. Freilich darf man erwarten, daß der Kathodenfall erheblich weniger als der Anodenfall die Ionisierungsspannung übersteigt. Es ist nämlich im kathodischen Lichtbüschel die Stromdichte und infolgedessen die Temperatur erheblich größer als vor der Anode; die thermisch-molekularen Stöße

werden somit dort mehr als hier zur völligen Loslösung der durch Elektronenstoß erzeugten positiven Ionen von benachbarten Elektronen mitwirken, so daß der Kathodenfall allein aus diesem Grunde den Elektronen nur wenig mehr Energie zu geben braucht, als sie gerade zur beginnenden Ionisierung nach der Lenardschen Methode brauchen. Dazu kommt noch, daß dieses Etwasmehr an Energie zum Teil bereits von den Elektronen dank ihren Anfangsgeschwindigkeiten, mit der sie aus der weißglühenden kathodischen Strombasis austreten, in das Beschleunigungsfeld des Kathodenfalls mitgebracht wird.

So dürfen wir erwarten, daß der Mindestwert des Kathodenfalls des Lichtbogens nur wenig größer als die Ionisierungsspannung des Kathoden-Metalldampfes ist. Bis jetzt liegt allerdings nur ein einziger Fall vor, an welchem wir die vorstehende Folgerung prüfen können. Nach genauen Messungen des Kathodenfalls des Quecksilber-Lichtbogens beträgt dieser 5,27 Volt; die Ionisierungsspannung des *Hg*-Dampfes nach der Lenardschen Methode beträgt 5 Volt. Der Unterschied zwischen den zwei Werten ist also in der Tat klein.

Wenn nun auch der Mindestwert des Kathodenfalls des Lichtbogens etwas größer ist als die Ionisierungsspannung des Kathoden-Metalldampfes, so dürfen wir ihn doch vorderhand zur angenäherten Bestimmung der Ionisierungsspannung für eine Reihe von Elementen benützen, solange und soweit wir diese nicht nach der Lenardschen Methode ermitteln können. Die Messung des Kathodenfalls des Lichtbogens läßt sich nämlich bei allen metallischen Elementen durchführen, da die Erhitzung des Kathodenmetalls in der Strombasis von selbst zur Entwicklung von Metalldampf vor der Kathode dienen kann. In welcher Weise die Messung des Kathodenfalls zu erfolgen hat, ist von mir, Retschinsky und Schaposchnikoff für den Fall des Quecksilbers als Kathodenmetall gezeigt worden. Bei anderen weniger leicht verdampfbaren Metallen wird es sich empfehlen, die Spannungsabfallmessung mittels einer Sonde an den Lichtbogenpolen in einem mäßig verdünnten Gas, am besten in Argon, auszuführen.

Außer für Quecksilber kann der Mindestwert des Kathodenfalls noch für Kohle und Nickel als einigermaßen genau bestimmt gelten. An Kohle fand ihn nämlich H. Ayrton (4) zu 7,6 Volt, an Nickel ergibt er sich durch eine Extrapolation aus Messungen von W. Frey (27) zu 9,5 Volt. Interessant wird es vor allem sein, ihn an den Alkalien und alkalischen Erden zu bestimmen. Wie ich vermute, wird er und somit die ihm gleichgesetzte Ionisierungsspannung für diese Elemente noch kleiner als für Quecksilber (5 Volt) sich ergeben.

7. Übersicht über gemessene Ionisierungsspannungen, Beziehung zur chemischen Bindung und zum Spektrum der ionisierten Moleküle.

In den Tabellen I und II sind die bis jetzt ermittelten Ionisierungsspannungen zusammengestellt, diejenigen nach der Lichtbogenmethode

Tabelle I.
Einatomige Gasmoleküle

Molekül	Ionisierungs-spannung (Volt)
He	20,5
Ne	16
Ar	12
C	7,6*
Hg	5
Ni	9,6*

Tabelle II.
Mehratomige Gasmoleküle

Molekül	Ionisierungs-spannung (Volt)
H_2	11,5
N_2	7,5—11,8
O_2	9,5
CH_4	13,5
CO	14,5
CO_2	12,5

sind mit * bezeichnet; alle übrigen sind nach der Lenardschen Methode bestimmt.

Gemäß der Tab. I nimmt entlang der Reihe der Edelgase die Ionisierungsspannung mit wachsendem Atomgewicht ab. Ich vermute, daß dies nur ein Fall folgenden allgemeinen Gesetzes ist: Entlang einer Vertikalreihe des periodischen Systems der Elemente nimmt die Ionisierungsspannung mit wachsendem Atomgewicht ab. Dieses Gesetz wird sich wohl mit Hilfe der Methode des Lichtbogen-Kathodenfalls an den Reihen *Zn, Cd, Hg*; *Li, Na, K*; *Mg, Ca, Sr, Ba* bestätigen lassen.

Aus dem Vergleich der Ionisierungsspannungen von C, H_2 und CH_4, ferner von C, O_2, CO und CO_2 geht hervor, daß die Ionisierungsspannung eines Atoms von seiner chemischen Bindung an andere Atome abhängig ist; es ist also diejenige des isolierten Atoms im einatomigen Gasmolekül im allgemeinen verschieden von derjenigen eines Moleküls, dessen Verband das betrachtete Atom angehört. Diese Feststellung und die Tatsache, daß die Ionisierung durch Elektronenstoß in den angeführten Fällen die Abtrennung eines Elektrons von dem gestoßenen Molekül bedeutet, lassen die wichtige Folgerung ziehen, daß die durch Elektronenstoß von Molekülen abgetrennten Elektronen die oberflächlichen Valenzelektronen der chemischen Atome sind, durch welche sie sich wechselseitig chemisch binden. Das von einem Molekül

durch Elektronenstoß freigemachte Elektron gehört also immer als Valenzelektron zu einem bestimmten Atom; von Molekül zu Molekül wechselt indes die Art der Bindung des Valenzelektrons an das eigene Atom und an fremde Atome und somit auch die Größe der Arbeit, welche bei seiner Abtrennung von dem Molekül entgegen den rücktreibenden Kräften zu leisten ist.

Auf Grund dieser Folgerung habe ich mit Vorbedacht die Ionisierungsspannungen von H_2, N_2 und O_2 den zweiatomigen Gasmolekülen dieser Elemente zugeeignet. Denn in den Messungen Mayers können diese Gase nicht in merklichem Grade in einzelne Atome dissoziiert gewesen sein. Die Ionisierungsspannungen der einzelnen Atome jener Gase (H, N, O) sind nach meinem Dafürhalten kleiner als diejenigen der Moleküle, da deren Dissoziation, also die Lösung der Bindung der Valenzelektronen des einen Atoms an das andere eine größere Arbeit verlangt.

Insofern die Ionisierungsspannung eines Moleküls abhängt von der Energie der Bindung eines Valenzelektrons in bezug auf seine Gleichgewichtslage in einem chemischen Molekül, ist auch der Chemiker, der für die tiefere Begründung seiner Wissenschaft Verständnis hat, an der Ionisierungsspannung der Atome und Moleküle oder, um gleich noch schärfer die Erscheinung zu kennzeichnen, an der Ionisierungsspannung der Valenzelektronen seiner Atome in verschiedenen Bindungen interessiert.

Wenn wir zunächst annehmen, daß der Wirkungsgrad der Stoßionisierung aller Valenzelektronen derselbe ist, so dürfen wir folgern, daß die Ionisierungsspannung eines Moleküls, in welchem verschieden gebundene Valenzelektronen vorkommen, immer diejenige der am lockersten oder mit kleinster Energie an ihre Gleichgewichtslagen gebundenen Elektronen ist. So würden bei der Ionisierung von CH_4 nicht die H-, sondern die C-Valenzelektronen betroffen. Das gleiche gilt für die Stoßionisierung des Äthylens ($H_2\,C{=}CH_2$), des Azetylens ($CC{\equiv}CH$) und des Benzols (C_6H_6). Die Ionisierungsspannung der Moleküle dieser Verbindungen ist vermutlich den C-Valenzelektronen zuzueignen und unter diesen wieder den am lockersten gebundenen Elektronen, also denjenigen, welche an der doppelten, dreifachen oder Benzol-Bindung beteiligt sind. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint es als eine wichtige Aufgabe, die Ionisierungsspannungen gesättigter, ungesättigter und zyklischer Kohlenwasserstoffe, also vor allem des Äthylens, Azetylens, Benzols, Naphtalins und Anthrazens nach der Lenard-Mayerschen Methode zu bestimmen.

Durch die vorstehenden Überlegungen über die Abhängigkeit der Ionisierungsspannung von der Energie der chemischen Bindung und durch meine Hypothese über den Zusammenhang zwischen Bandenspektrum und Valenzenergie wird eine Beziehung der Stoßionisierung zum ultravioletten Bandenspektrum des der Ionisierung unterworfenen Moleküls hergestellt. Bereits früher[1]) hatte ich die Plancksche Hypothese auf das Bandenspektrum der Valenzelektronen angewendet und gefolgert, daß die Frequenz n des ultravioletten Endes des Spektrums eines Valenzelektrons durch die Formel $V \geq hn$ gegeben werde, wo V die Energie des abgetrennten Valenzelektrons in bezug auf seine Gleichgewichtslage im Molekül, h die bekannte Plancksche Konstante ist. In einer späteren Mitteilung (64) wies ich dann an einer Reihe von Beispielen nach, daß jene Formel in der Tat jedenfalls angenähert zutrifft. Wenn ich nun auch heute nicht mehr Anhänger der Hypothese der quantenhaften Emission und Absorption des Lichtes bin, so möchte ich doch vorläufig noch an der Formel $V \geq hn$, als einer qualitativ zutreffenden Darstellung einer empirischen Beziehung zwischen Valenzenergie und ultraviolettem Bandenspektrum festhalten. Freilich ist diese Beziehung nur roh angenähert und keiner genauen Prüfung zugänglich, solange wir die ultravioletten Enden der Bandenspektren nicht kennen. Bei weiterer Prüfung wird sie sich vermutlich überhaupt nicht als allgemein gültig erweisen und aufgegeben werden müssen.

Würde der Wirkungsgrad der Stoßionisierung immer derselbe sein, so würde gemäß den vorstehenden Überlegungen, da ja der Wirkungsgrad gleich dem Verhältnis von Valenzenergie und Ionisierungsspannung ist, diese für ein Gasmolekül, insonderheit für ein bestimmtes Valenzelektron in ihm um so kleiner sich ergeben, je kleiner die Frequenz des ultravioletten Endes seines Bandenspektrums ist; oder unbestimmter gesprochen, die Ionisierungsspannung eines Moleküls ist um so größer, je weiter im Ultraviolett dessen Bandenspektrum liegt.

Die vorstehende Folgerung scheint nun — vorderhand wenigstens — in der Tat zuzutreffen. So hat Hg unter den bis jetzt untersuchten Molekülen die kleinste Ionisierungsspannung (5 Volt) und das niedrigst frequente Absorptions-Bandenspektrum; dieses beginnt bereits ungefähr bei 254 $\mu\mu$ und ist bis zu 180 $\mu\mu$ verfolgt. Größer ist die Ionisierungsspannung von O_2 (9,5 Volt) und in der Tat liegt auch sein Bandenspektrum weiter im Ultraviolett; es beginnt nämlich ungefähr

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. 9, 85, 1908.

bei 190 $\mu\mu$ und erstreckt sich bis 120 $\mu\mu$. Noch größer ist die Ionisierungsspannung von H_2 (11,5 Volt), demgemäß wird die Bandenabsorption von H_2 erst ungefähr bei 100 $\mu\mu$ merklich. An *He*, das eine sehr viel größere Ionisierungsspannung (20,5 Volt) besitzt, sind überhaupt noch keine Absorptionsbanden beobachtet worden. Nebenbei bemerkt, paßt in diesem Zusammenhange der Mayersche Wert (11,8 Volt) für die Ionisierungsspannung von N_2 besser als derjenige von Franck und Hertz (7,5 Volt) für die aufgedeckte Beziehung zwischen Bandenspektrum und Ionisierungsspannung. Die Absorptionsbanden von N_2 liegen nämlich ebenfalls wie diejenigen von H_2 unterhalb 150 $\mu\mu$, nicht wie diejenigen von O_2 (9,5 Volt) oberhalb dieser Wellenlänge.

Oben wurde vorläufig angenommen, daß der Wirkungsgrad der Ionisierung in allen Fällen denselben Wert habe. Diese Annahme ist wohl kaum zutreffend. Vielmehr dürfte der Wirkungsgrad im allgemeinen von Fall zu Fall verschieden sein und vielleicht mit der spektralen Lage des Bandenspektrums in der Weise variieren, daß er um so kleiner wird, je weiter dieses nach Ultraviolett rückt. Ist diese Vermutung zutreffend, dann darf natürlich in der obigen Formel $V \geq hn$ die Valenzenergie V nicht mehr allgemein für einen Vergleich durch die Ionisierungsspannung ersetzt werden.

Im Anschluß an das Vorhergehende sei noch eine Bemerkung zu einer Mitteilung von Franck und Hertz verwandten Inhalts gemacht. Diese Autoren (26) haben in der Formel $e\,V = hn$ die Valenzenergie V mit der Ionisierungsspannung identifiziert, also den Wirkungsgrad ohne einen ersichtlichen Grund gleich Eins gesetzt. Sie haben dann die Formel für den Fall des Quecksilbers geprüft, indem sie die Ionisierungsspannung $V = 4{,}9$ Volt setzten und für n die Frequenz der *Hg*-Linie 253,6 $\mu\mu$ wählten. Sie finden so allerdings eine gute Erfüllung jener Gleichung. Indes geben sie keinen Grund dafür an, warum sie unter den Frequenzen des neutralen *Hg*-Atoms gerade die Linie 253,6 $\mu\mu$ wählen. Außer dieser Linie besitzt *Hg*-Dampf gemäß einer Untersuchung von mir und Wendt (68) noch die Absorptionslinie 184,9 $\mu\mu$, ferner eine Bande bei 254,0—253,6 $\mu\mu$, die fast ebenso intensiv wie die Linie 253,6 $\mu\mu$ ist, ferner eine Reihe breiter Bandenlinien von 253 bis 230 $\mu\mu$ und nach Steubing (69) eine Absorptionsbande bei 195 $\mu\mu$. Es ist kein Grund zu ersehen, daß die Ionisierungsspannung des Quecksilbers gerade nur mit der Linie 253,6 $\mu\mu$ in Beziehung zu setzen ist, doch wohl nicht deswegen, weil dann die Formel $e\,V = hn$ erfüllt ist. Mit diesem Hinweis will ich übrigens nicht behaupten, daß die Emission der Linie 253,6 $\mu\mu$ intensiv

zu werden beginnt, wenn die langsamen Kathodenstrahlen, welche auf neutrale *Hg*-Atome stoßen, gerade die kinetische Energie $eV = hn$ aus der Spannungsdifferenz V gewonnen haben. Diese auch für Banden- und Serienlinien zu erwartende Erscheinung, die bei Röntgenstrahlen schon seit längerer Zeit bekannt und von W. Wien[1]) und mir[2]) durch die Formel $eV = hn$ dargestellt worden war, habe ich bereits vor längerer Zeit in meinem Buche „Die elementare Strahlung", S. Hirzel, Leipzig 1911, S. 227 und 240 auf Grund der Planckschen Hypothese vorhergesagt. Zudem ist noch nicht entschieden[3]), ob der scheinbare Schwellenwert der stoßenden Energie für die Emission der Linie 253,6 $\mu\mu$ nicht durch die beginnende Ionisierung bedingt ist.

8. Geschwindigkeitsverlust der stoßenden Elektronen bei der Ionisierung.

Die potentielle Energie (e_p), welche ein durch Stoß abgetrenntes Elektron in bezug auf sein positives Restmolekül besitzt, die kinetische Energie (e_{k2}), welche es zudem bei der Abtrennung gewinnen kann, endlich die strahlende Energie (e_s), welche infolge des Stoßes von dem stoßenden, dem abgetrennten Elektron und dem positiven Restmolekül unter Umständen ausgesandt wird, entstammen ohne Zweifel der kinetischen Energie des stoßenden Elektrons. Dieses erleidet also bei der Ionisierung einen Energieverlust $\Delta e_{k1} = e_p + e_{k2} + e_s$.

Dieser Energieverlust Δe_{k1} ist möglicher Weise abhängig von der Geschwindigkeit vor der Stoßionisierung. In einem kleinen Bereich der Geschwindigkeit (gemessen in Volt) oberhalb der Ionisierungsspannung dürfen wir Δe_{k1} jedenfalls in erster Annäherung als konstant betrachten. Die experimentelle Aufgabe, den Verlust von Geschwindigkeit oder Energie (gemessen in Volt) eines stoßenden Elektrons wenig oberhalb der Ionisierungsspannung zu bestimmen, ist nun von N. Åkesson (1) unter Leitung von Lenard in interessanter Weise gelöst worden. Zwar haben sich auch J. Franck und G. Hertz (25) für den Fall des Quecksilbers und Heliums mit dieser Aufgabe beschäftigt. Aber weder ist ihre Methode noch ihr Beobachtungsmaterial so durchsichtig wie bei Åkesson. Aus diesem Grunde sei hier nur die Arbeit von Åkesson ausführlich behandelt. Seine Versuchsanordnung beschreibt er mit folgenden Worten: „Die Untersuchungsmethode schließt sich

1) W. Wien, Gött. Nachr. 1907, S. 598.

2) J. Stark, Phys. Zeitschr. 8, 881, 1907.

3) J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 42, 1916.

mehr an die von Herrn Lenard im Jahre 1903 benutzte an. U (Fig. 15) ist die ausstrahlende Elektrode, welche durch das Quarzfenster Q von einer Quarz-Quecksilberlampe (220 Volt, 3,8 Amp.) ultraviolettes Licht empfängt. Die beiden Doppelnetze E und E_1 (Fadendicke 0,002 cm, Maschengröße 0,0144 cm²) sowohl wie die Blenden D und D_1 sind mit der Hülle HH metallisch verbunden. Die Hülle empfängt von einer 110-Voltbatterie, deren Mittelpunkt mit der Erde verbunden ist, positive Spannung. Die Elektrode U erhält von derselben Batterie negative Spannung. Zwischen U und E einerseits und E_1 und dem Käfig andererseits können gegeneinander gerichtete elektrische Felder von beliebiger Stärke hergestellt werden. Die im Felde zwischen U und E beschleunigten Strahlen gelangen durch den feldfreien Raum nach E_1, wo sie in das verzögernde Feld hineintreten. Durch letzteres

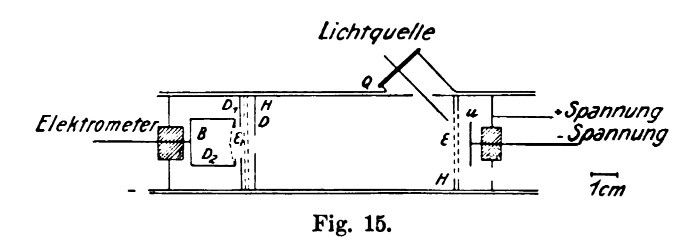


Fig. 15.

Feld gelangt nur der Teil von den Strahlen, welcher eine größere Geschwindigkeit besitzt, als die zwischen dem Netze und dem Käfig herrschende Spannung beträgt. Der übrige Teil wird von dem Felde wieder in den Raum HH zurückgeschleudert. Das Drahtnetz D_2 schirmt das Feld vom Innern des Käfigs ab."

Mit Hilfe dieser Versuchsanordnung erhält Åkesson die Kurven in Fig. 16 für den Fall, daß er einmal in dem Vakuum, in dem die Kathodenstrahlen verliefen, Hg-Dampf anwesend sein ließ, und das andere Mal für den Fall, daß er ihn durch Kühlung beseitigte. Die Abszisse in der Fig. 16 bedeutet die verzögernde Spannung zwischen E_1 und Auffangekäfig, die Ordinate die in diesem aufgefangene Kathodenstrahlmenge in willkürlicher Maßeinheit. Die Kurve I besagt, daß Kathodenstrahlen von etwa 10 Volt Geschwindigkeit (beschleunigende Spannungsdifferenz) für alle verzögernden Spannungen kleiner als etwa 8 Volt restlos ein Hg-freies Vakuum mit konstanter Geschwindigkeit durchlaufen und in den Auffangekäfig gelangen. Die Kurve II besagt, daß die Kathodenstrahlen, welche durch das Hg-haltige Vakuum in das verzögernde Feld und den Käfig laufen, zwei Geschwindigkeitsbereichen

angehören. Der größere Teil von ihnen hat eine Geschwindigkeit nur wenig kleiner als 10 Volt und kann in den Käfig gelangen, sowie die verzögernde Spannung kleiner als etwa 8 Volt geworden ist. Der kleinere Teil hat eine Geschwindigkeit kleiner als etwa 4 Volt und

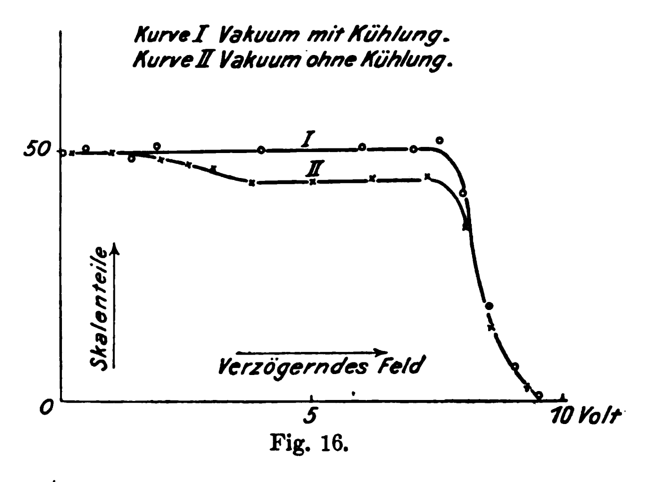


Fig. 16.

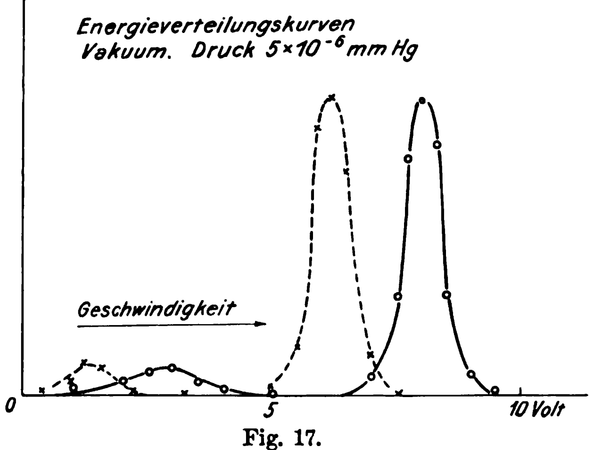


Fig. 17.

kommt daher erst für verzögernde Spannungen kleiner als 4 Volt in den Käfig. Aus der Kurve II der Fig. 16 erhält man durch graphische Differentiation die ausgezogene Kurve in Fig. 17. In ihr bedeutet die Abszisse die Geschwindigkeit der aus dem Raum HH in das verzögernde Feld übertretenden Elektronen, die Ordinate die zu einer jeden Geschwindigkeit oder Energie (gemessen in Volt) gehörende Kathoden-

strahlmenge. Die gestrichelte Kurve gilt für eine kleinere Anfangsgeschwindigkeit (beschleunigende Spannung) der Kathodenstrahlen.

Wie die Kurven in Fig. 17 erkennen lassen, kommen unter den Kathodenstrahlen, welche den von verhältlich wenigen *Hg*-Dampfmolekülen erfüllten Raum *HH* durchlaufen, außer solchen von unveränderter Anfangsgeschwindigkeit noch einige vor, welche einen Geschwindigkeitsverlust von nahezu 5 Volt erlitten haben. Die einfachste Deutung dieser Erscheinung ist, daß die letzten Strahlen ihren Geschwindigkeits-

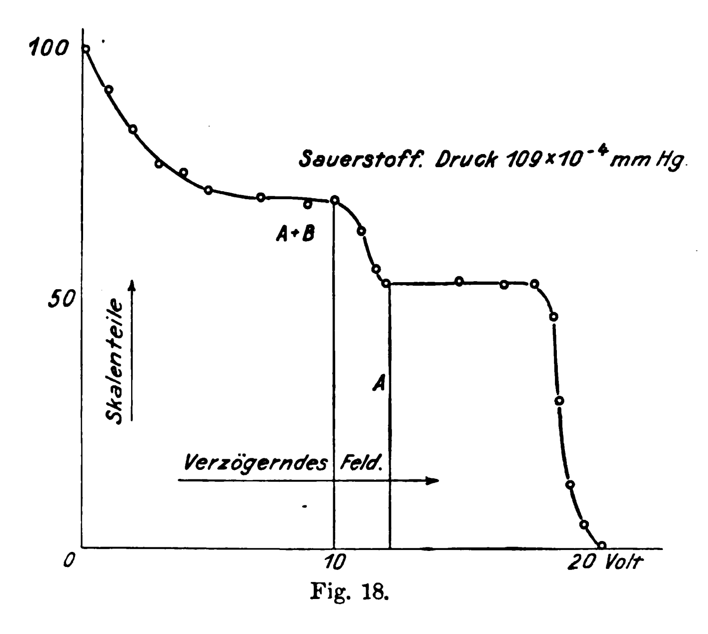


Fig. 18.

verlust bei je einem Zusammenstoß mit einem *Hg*-Molekül infolge von dessen Ionisierung erlitten haben. Der Verlust eines Elektrons an kinetischer Energie infolge der Ionisierung eines *Hg*-Atoms in einem Geschwindigkeitsbereich von etwa 6—10 Volt, also dicht oberhalb der Ionisierungsspannung des *Hg*-Atoms, beträgt demnach ungefähr 5 Volt.

Für den Fall, daß in dem von den Kathodenstrahlen durchlaufenen Raum Sauerstoff von niedrigem Druck vorhanden war, erhielt Åkesson für zwei verschieden große Anfangsgeschwindigkeiten (20 und 15 Volt) die Kurven in den Figuren 18 und 19. Sie zeigen drei Gruppen von Geschwindigkeiten der in das verzögernde Feld eintretenden Kathodenstrahlen: Erstens Strahlen, deren Geschwindigkeit gleich der Anfangsgeschwindigkeit ist, die also keinen Geschwindigkeitsverlust durch einen

Zusammenstoß erlitten haben; zweitens Strahlen, welche einen Geschwindigkeitsverlust von etwa 8 Volt offenbar bei je einem Zusammenstoß mit einem O_2-Molekül infolge von dessen Ionisierung erlitten haben; drittens Strahlen, welche in der Mehrzahl eine von Null nur wenig verschiedene Geschwindigkeit besitzen. Die einfachste Deutung dieser dritten Strahlengruppe ist, daß sie die sekundären Strahlen oder die Elektronen umfaßt, die mit kleiner Endgeschwindigkeit von den O_2-Molekülen bei der Ionisierung abgetrennt wurden. Die Geschwindig-

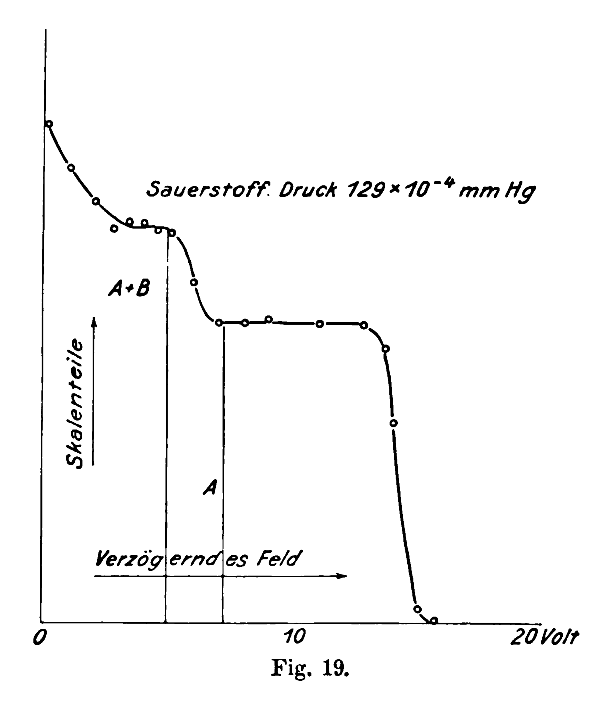


Fig. 19.

keit dieser Strahlengruppe wird weiter unten noch eingehender zu behandeln sein. Das Fehlen der sekundären Strahlen im Falle des Quecksilbers (Fig. 17) erklärt sich zwanglos damit, daß sie hier eine so kleine Geschwindigkeit besitzen, daß sie zum größten Teile an die positiven Restmoleküle angelagert werden, ehe sie den Auffangkäfig erreichen können.

Der Vergleich der Kurven in den Figuren 18 und 19 lehrt, wie im Falle des Quecksilbers, daß auch im Falle des Sauerstoffs der Energieverlust eines stoßenden Elektrons infolge der Ionisierung eines O_2-Moleküls für Geschwindigkeiten dicht oberhalb der Ionisierungs-

spannung angenähert konstant gleich 8 Volt ist. Die Fig. 20, die durch graphische Differentiation aus Fig. 18 erhalten ist, gibt ein unmittelbares Bild von den drei Geschwindigkeitsgruppen von Kathodenstrahlen (Strahlen ohne Energieverlust, Strahlen mit 8 Volt Verlust infolge von Stoßionisierung, sekundäre Strahlen aus den ionisierten

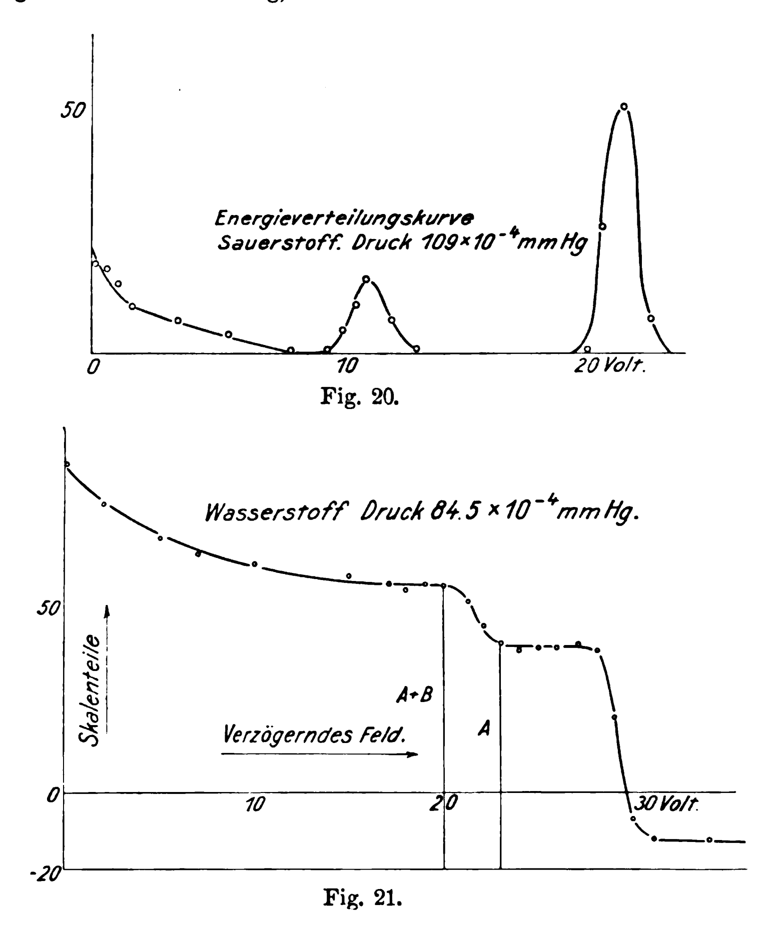


Fig. 20.

Fig. 21.

Molekülen), welche aus dem Raum *HH* heraus in das verzögernde Feld und in den Auffangkäfig treten.

In Fig. 21 ist noch die Kurve wiedergegeben, welche Akesson für den Fall der Zusammenstöße von 30-Voltstrahlen mit H_2-Molekülen mitgeteilt hat. Sie läßt wieder drei Geschwindigkeitsgruppen von Kathodenstrahlen erkennen. Ein Kathodenstrahl von 30 Volt Ge-

schwindigkeit verliert nach dieser Figur infolge der Ionisierung eines H_2-Moleküls etwa 7,5 Volt Geschwindigkeit.

Es seien nun die Energieverluste der stoßenden Elektronen infolge von Ionisierung mit den Ionisierungsspannungen der gestoßenen Moleküle verglichen.

	Hg	H_2	O_2
Energieverlust	5	7,5	8
Ionisierungsspannung	5	11,5	9,5

Wie man sieht, ist nur im Falle des Quecksilbers der Energieverlust bei beginnender Ionisierungsspannung nahezu ebenso groß wie die Ionisierungsspannung selbst; dagegen ist bei Sauerstoff und noch mehr bei Wasserstoff der Energieverlust erheblich kleiner als die Ionisierungsspannung. Es bestätigt sich also die oben gezogene Folgerung, daß schon deswegen die Geschwindigkeit des stoßenden Elektrons nach vollendeter Abtrennung eines Elektrons von dem gestoßenen Molekül zum mindesten etwas größer als Null sein muß, weil sonst das Elektron sofort an das positive Restmolekül angelagert werden würde und dieses nicht als frei bewegliches positives Ion auftreten könnte.

Weiter erkennt man, daß es fehlerhaft ist, wie es J. Franck und G. Hertz und andere Autoren machen, die Ionisierungsspannung gleich der Ionen- oder Valenzenergie des abgetrennten Elektrons zu setzen. Denn diese ist im günstigsten Falle gleich dem Energieverlust des stoßenden Elektrons, also nach dem obigen experimentellen Befund im allgemeinen erheblich kleiner als die Ionisierungsspannung, der kleinste notwendige Arbeitsaufwand bei eben beginnender Ionisierung. Zugleich erhellt, welche große Bedeutung Beobachtungen von der Art derjenigen Åkessons beizulegen ist. Die Messung des Energieverlustes eines stoßenden Elektrons bei beginnender Ionisierung erscheint ebenso wichtig wie die Messung der Ionisierungsspannung.

9. Geschwindigkeit der abgetrennten Elektronen.

Nachdem der Energieverlust der stoßenden Elektronen infolge von Ionisierung beleuchtet ist, soll nun die Geschwindigkeit der durch den Stoß abgetrennten Elektronen oder der sekundären Kathodenstrahlen behandelt werden. Über sie machte bereits im Jahre 1904 Lenard eine abschätzende Angabe. Er fand nämlich, daß die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen, die durch den Stoß primärer Strahlen an Metallen zur Emission gebracht werden, bei Platin kleiner als 10,8, bei Kupfer kleiner als 7 Volt ist, wenn die Geschwindigkeit der pri-

mären Strahlen zwischen 1000 und 3000 Volt liegt. Und da Lenard mit Recht die Sekundärstrahlung der Metalle als wesensgleich derjenigen der Gase betrachtete, so durfte er folgern, daß auch bei Gasen die Geschwindigkeit der durch Elektronenstoß abgetrennten sekundären Elektronen kleiner als ungefähr 10 Volt sei. Zwar geben Ch. Füchtbauer (28) und J. J. Thomson (76) einige Jahre später erheblich größere Werte (30 und 40 Volt) für die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen an; aber ihre Beobachtungen sind wohl fehlerhaft gewesen. Denn noch spätere Messungen, die mit durchsichtigeren Methoden erhalten wurden, bestätigten Lenards Angaben. So konnte Kossel (34) in keinem Falle tertiäre Kathodenstrahlen beobachten, nämlich Elektronen, welche durch den Stoß der sekundären Strahlen frei gemacht worden wären; hieraus ging hervor, daß die Geschwindigkeit der sekundären Strahlen in einem Gas kleiner als dessen Ionisierungsspannung sein muß. Sodann hat A. Gehrts (29) nachgewiesen, daß die sekundären Kathodenstrahlen aus Metallen eine Geschwindigkeit kleiner als 8 Volt besitzen.

Bei diesen Messungen war die Geschwindigkeit der primären Kathodenstrahlen zumeist erheblich größer als die Ionisierungsspannung. Nun mögen weitere eingehendere Untersuchungen ergeben, daß in gewissen Fällen für große Geschwindigkeiten der primären Strahlen auch sekundäre Strahlen von größerer Geschwindigkeit als etwa 10 Volt auftreten, indes liegt in dieser Richtung nicht das Interesse dieser Untersuchung; vielmehr richtet sich hier die Frage auf die Geschwindigkeit oder die kinetische Energie der sekundären Elektronen für den Fall, daß die Geschwindigkeit der stoßenden primären Elektronen nur wenig größer als die Ionisierungsspannung ist.

Auf diese Frage läßt sich in der Tat bereits eine Antwort geben, nämlich mit Hilfe der oben besprochenen Messungen von Åkesson auf Grund ihrer ihnen gegebenen Deutung. Wie bereits erwähnt wurde, haben im Falle des *Hg*-Dampfes, wenn die Geschwindigkeit der primären Elektronen nur wenig größer als die Ionisierungsspannung ist, die sekundären Elektronen eine so kleine Geschwindigkeit, daß sie sich bei der Versuchsanordnung von Åkesson der Beobachtung entzogen. Dagegen treten im Falle der Ionisierung von O_2 und H_2 sekundäre Elektronen auf, deren Geschwindigkeit deutlich größer als Null ist. Wie die Kurven in den Figuren 18, 19, 20 und 21 zeigen, hat die größere Zahl der sekundären Elektronen in O_2 und H_2 eine Geschwindigkeit kleiner als 2 Volt. Zudem lassen alle diese Kurven erkennen, daß die sekundären Elektronen nicht etwa angenähert alle die gleiche

Geschwindigkeit haben, sondern daß ihre Zahl einen Höchstwert nahe bei der Geschwindigkeit Null hat, daß aber außerdem Elektronen von größeren Geschwindigkeiten bis nahe zur Ionisierungsspannung vorkommen; es nimmt die Zahl der Elektronen größerer Geschwindigkeiten von Null weg bis etwa 2 Volt rasch, dann langsamer auf Null bei Annäherung an die Ionisierungsspannung ab.

Sind die Messungen Åkessons genau genug, dann läßt der Vergleich der Kurven in Fig. 18 und in Fig. 19 folgern, daß die Geschwindigkeitsverteilung der sekundären Elektronen sich etwas mit der Geschwindigkeit der primären Elektronen ändert. Beträgt nämlich die Geschwindigkeit der primären Elektronen etwa 20 Volt (Fig. 18), so erstreckt sich der Bereich der Geschwindigkeiten der sekundären Elektronen von Null bis merklich 7 Volt; beträgt dagegen die primäre Geschwindigkeit nur etwa 15 Volt, so drängen sich die sekundären Geschwindigkeiten in dem Bereich 0 bis 3 Volt zusammen. Wie es scheint, ist also für die Mehrzahl der sekundären Elektronen die Geschwindigkeit nur wenig von Null verschieden; entfernt sich die primäre Geschwindigkeit mehr und mehr von der Ionisierungsspannung, so treten mehr und mehr sekundäre Elektronen von größerer Geschwindigkeit auf, indes mit der Maßgabe, daß ihre Zahl bei Annäherung ihrer Geschwindigkeit an die Ionisierungsspannung Null wird.

Genau dieselbe Beziehung zwischen den Geschwindigkeiten der primären und der sekundären Elektronen ist nun bereits oben aus der Feststellung gezogen worden, daß die kleinste Spannungsdifferenz, bei welcher in der gemischt unselbständigen Strömung das Auftreten positiver Ionen merklich wird, merklich größer als die Ionisierungsspannung ist, ferner aus der Tatsache, daß der Mindestwert des Anodenfalles des Glimmstroms und des Lichtbogens größer als die Ionisierungsspannung ist. Hieraus wurde nämlich gefolgert, daß für eine Geschwindigkeit der primären Elektronen gleich der Ionisierungsspannung die Geschwindigkeit der meisten sekundären Elektronen so klein ist, daß sie unmittelbar nach ihrer Abtrennung sofort der Wiederanlagerung an die positiven Restmoleküle verfallen; erst wenn die beschleunigende Spannung merklich größer ist als die Ionisierungsspannung, sei die Geschwindigkeit der sekundären Elektronen so groß, daß eine Anzahl positiver Ionen von der Ordnung der Zahl der stoßenden primären Elektronen für die elektrische Strömung frei beweglich werde. In dem gleichen Sinne läßt sich, wie bereits erwähnt wurde, die Eigenheit der Mayerschen Kurven in den Figuren 8 bis 13 deuten, daß mit steigender Spannung unmittelbar hinter der Ionisierungsspannung die Zahl der

positiven Ionen im Verhältnis zu derjenigen der primären Elektronen anfänglich nur sehr langsam von Null sich entfernt und erst etwa bei dem Doppelten der Ionisierungsspannung rasch ansteigt.

Der Zusammenhalt der vorstehenden drei Tatsachengruppen läßt kaum einen Zweifel übrig, daß die Verteilung der Geschwindigkeiten der sekundären Elektronen für primäre Geschwindigkeiten nahe der Ionisierungsspannung in der oben angegebenen Weise mit der Geschwindigkeit der primären Elektronen sich ändert.

Nachdem alles bis jetzt bekannte Material, welches einen Schluß auf die Geschwindigkeit der sekundären Elektronen ziehen läßt, mitgeteilt und zergliedert ist, kann die Frage nach dem Ursprung der kinetischen Energie der sekundären Elektronen beantwortet werden. Es bieten sich in dieser Hinsicht zwei Denkmöglichkeiten. Erstens kann ein sekundäres Elektron die kinetische Energie, welche es nach der Abtrennung besitzt, schon vor der Abtrennung innerhalb seines Moleküls besessen haben; zweitens kann es seine Energie erst von Seite des stoßenden primären Elektrons infolge von dessen Stoß erhalten haben. Wäre die erste Möglichkeit wirklich, so wäre zu erwarten, daß alle sekundären Elektronen dieselbe Geschwindigkeit besitzen und daß diese unabhängig von dem Wert der primären Geschwindigkeit sei. In Wirklichkeit ist diese Erwartung nicht erfüllt, es erstrecken sich vielmehr die Geschwindigkeiten über ein ausgedehntes Intervall und zudem ist ihre Verteilung abhängig von der primären Geschwindigkeit. So dürfen wir folgern, daß ein sekundäres Elektron jedenfalls den größten Teil seiner kinetischen Energie, die es nach der Abtrennung besitzt, nicht bereits zuvor in seinem Molekül besaß, sondern erst durch den Stoß von Seite eines primären Elektrons übertragen erhielt.

10. Die Lichtstrahlung infolge der Stoßionisierung.

Wie aus den Figuren 17 und 20 ersichtlich ist, ist das Intervall der Geschwindigkeiten der primären Strahlen, welche einen Energieverlust infolge von Ionisierung erlitten haben, ein wenig größer als das Intervall der primären Strahlen ohne Energieverlust. Falls die Messungen Åkessons genau genug sind, läßt sich dieser Unterschied dahin deuten, daß nicht alle primären Strahlen bei der Ionisierung genau den gleichen Energieverlust erleiden. Immerhin aber kann dieser Energieverlust angenähert als gleich groß betrachtet werden. Wie jedoch die Fig. 20 unmittelbar erkennen läßt, ist das Geschwindigkeitsintervall der sekundären Strahlen sehr viel größer als dasjenige der

primären Strahlen, nachdem diese durch die Abtrennung jener einen Geschwindigkeitsverlust erlitten haben. Nun ist sehr wahrscheinlich, daß die potentielle Ionen- oder Valenzenergie des abgetrennten sekundären Elektrons in bezug auf sein positives Restmolekül bei allen Molekülen desselben Gases denselben Wert hat. So läßt sich folgern, daß gemäß dem Energieprinzip neben der potentiellen und kinetischen Energie des abgetrennten Elektrons noch ein Energiebetrag dritter Art bei der Stoßionisierung aus dem Verlust kinetischer Energie des primären Elektrons erzeugt werden muß, ein Energiebetrag (e_s), der kleiner bzw. größer ist, wenn die kinetische Energie des abgetrennten Elektrons von Molekül zu Molekül größer bzw. kleiner ist. Denn nur dann ist zu verstehen, daß in der Gleichung $\varDelta e_{k1} = e_{k2} + e_p + e_s$ die Größen $\varDelta e_{k1}$ und e_p von Molekül zu Molekül denselben Wert haben.

Nun ist bereits oben als dritter Energiebetrag, welcher bei dieser Ionisierung aus stoßender kinetischer Energie erzeugt wird, die Strahlungsenergie genannt worden. Diese kann in zweierlei Form zur Emission kommen. Erstens erfährt ja sowohl das stoßende wie das abzutrennende Elektron bei der Ionisierung eine Beschleunigung; es müssen also gemäß der Maxwellschen Theorie entsprechend der Wiechert-Stokesschen Hypothese über den Ursprung der Röntgenstrahlen von beiden Elektronen Strahlungsimpulse ausgehen, deren Energie auf einen kontinuierlichen Bereich von Wellenlängen im Spektrum sich verteilt; die gesamte Energie dieser Strahlung für ein ionisiertes Molekül sei e_{sk}. Zweitens können, wie ich schon im Jahre 1902 darlegte[1]), die im Restmolekül verbleibenden Teile, insbesondere gewisse Elektronen in ihm von Seite des stoßenden Elektrons oder infolge der stoßhaften Abtrennung des sekundären Elektrons einen gewissen Betrag von Energie übernehmen und ihn nach der Ionisierung in Schwingungen um ihre neuen Gleichgewichtslagen im positiven Ion ausstrahlen; diese Strahlung wird sich in den meisten Fällen auf scharfe Linien, das Linienspektrum des positiven Ions, verteilen, ihr gesamter energetischer Betrag sei e_{sl}.

Die Frage ist nun, in welchem Verhältnis die zwei Strahlungsbeträge e_{sk} und e_{sl} stehen. Stellt man sich auf den Standpunkt der Planckschen Lichtquantenhypothese, so muß man damit rechnen, daß e_{sk} von der Ordnung von e_{k1} ist. Nun mag zwar die kleinste Wellenlänge der kontinuierlichen Strahlung e_{sk} angenähert durch die Plancksche Formel mit den Energiebeträgen e_{k1} verknüpft sein, indes mag der Be-

1) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen S. 445, Leipzig 1902.

trag der wirklich ausgestrahlten Energie nicht quantenhaft gemäß der Planckschen Hypothese, sondern nach der Maxwellschen Theorie aus den auftretenden Beschleunigungen sich ergeben. Von diesem Standpunkt aus darf man erwarten, daß e_{sk} erheblich kleiner als Δe_{kl} ist. Auch mag dann e_{sl} größer als e_{sk} sein. Dies ist sogar wahrscheinlich; denn im allgemeinen werden die beschleunigungsfähigen Teile (Elektronen) des zu ionisierenden Moleküls, welche durch die Stoßionisierung nicht abgetrennt werden, zahlreicher sein als das einzige der Abtrennung verfallende Elektron, und da sie auf einen größeren Raum verteilt sind als dieses, wird das stoßende primäre Elektron im allgemeinen öfter eines der nicht abtrennbaren Elektronen stärker beschleunigen und dieses und die Gesamtheit der beschleunigungsfähigen verwandten Elektronen mit einem größeren Betrag ausstrahlbarer Energie ausstatten als das eine der Abtrennung unterliegende Elektron. Diese Auffassung läßt auch ungezwungen verstehen, warum das abgetrennte Elektron im allgemeinen von Molekül zu Molekül eine verschieden große kinetische Energie besitzt. Deren Betrag wird sich richten nach der Größe der Beschleunigung des Elektrons und somit nach der von Molekül zu Molekül wechselnden Art des Stoßes des primären Elektrons auf das zu ionisierende Molekül.

Inwieweit die vorstehenden theoretischen Erwägungen zutreffen, kann nur die Erfahrung entscheiden. Was die kontinuierliche Strahlung bei der Ionisierung durch Elektronenstoß betrifft, so möchte ich zwar nicht zweifeln, daß sie in Wirklichkeit auftritt. Aber sie ist bis heute noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden, sei es aus Mangel an Intensität, sei es, weil sie in einem schwer zugänglichen Teil des Spektrums liegt. Zwar habe ich kürzlich in der positiven Schicht des Glimmstroms in Wasserstoff, also nach den obigen Darlegungen an einem Orte intensiver Ionisierung durch Elektronenstoß ein kontinuierliches Spektrum beobachtet, das sich von Blaugrün bis in das Ultraviolett erstreckt. Indes kann dieses Spektrum auch einen anderen Ursprung als aus der Beschleunigung der primären und sekundären Kathodenstrahlen bei der Stoßionisierung haben. Nach Erweiterung meiner Beobachtungen werde ich darüber an anderer Stelle berichten.

Anders liegen die Verhältnisse bei der linienhaften Strahlung infolge der Ionisierung durch Elektronenstoß. Ihr Auftreten konnte bereits in einer Reihe von Fällen nachgewiesen werden. Es wird Aufgabe eines besonderen Berichtes sein, diese Erscheinung eingehend zu behandeln. Hier soll nur ein einziges Beispiel angeführt werden.

Wie ich nachwies[1]), ist der Träger der Haupt- und Nebenserien des Heliums das einwertige positive Atomion. Die Linien dieser Serien werden nun infolge der Ionisierung des *He*-Atoms durch den Stoß von Elektronen (Kathodenstrahlen), welche von einer glühenden Kathode kommend von einer Spannungsdifferenz beschleunigt worden sind, zur Emission gebracht, sowie diese Spannung etwas größer als die Ionisierungsspannung des Heliums (20,5 Volt) geworden ist. So hat H. Rau (50) die beginnende Emission der *He*I-Linie 4713 $\mu\mu$ für eine beschleunigende Spannung von 24,5 Volt beobachtet; F. W. Aston (2) findet, allerdings ohne spektrale Beobachtungen mitzuteilen, beginnende Lichtemission im Helium für eine beschleunigende Spannung von 30, R. Holm (32) für eine Spannung von 22,5 Volt. Auch ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß in der positiven Schicht des Glimmstroms in Helium, das etwas durch Wasserstoff verunreinigt ist, die *He*-Linien zur Emission gebracht werden, zweifellos infolge der Ionisierung durch Elektronenstoß.

11. Abhängigkeit der Zahl der Ionisierungen von der Geschwindigkeit der primären Elektronen.

Den elementaren Vorgang der Ionisierung durch Elektronenstoß darf man sich nicht in der Weise vorstellen, daß etwa wie ein Elfenbeinball den anderen, so das primäre Elektron auf das sekundäre Elektron stößt und es aus seinem Molekülverband herauswirft. Vielmehr hat man sich zu vergegenwärtigen, daß die ins Spiel tretenden Elektronen von ausgedehnten elektromagnetischen Feldern umgeben sind und durch deren Vermittlung aufeinander wirken. Ein auf ein Molekül stoßendes primäres Elektron kann erstens durch das Feld, das es unmittelbar am Orte des abzutrennenden sekundären Elektrons hervorbringt, auf dieses einen Impuls ausüben, zweitens durch Vermittlung der Felder anderer Elektronen des Moleküls, indem es diese durch seinen Stoß beschleunigt und sie so veranlaßt, am Orte des abzutrennenden Elektrons ihre Felder zu ändern und dadurch auf dieses einen Impuls auszuüben. In welchem Maße diese unmittelbare und mittelbare Impulswirkung des stoßenden Elektrons auf das abzutrennende Elektron sich in den Erfolg der Ionisierung teilen, läßt sich bei dem heutigen Stande der Forschung noch nicht sagen. Wir müssen darum vorderhand mit beiden Möglichkeiten rechnen.

---

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **51**, 220, 1916.

Die vorstehende Überlegung läßt die Bedeutung der Stoßdauer für die Ionisierung vermuten. Es sei darum folgende Überschlagsrechnung angestellt. Die Wegstrecke, auf welcher das stoßende primäre Elektron beim Stoß beschleunigt wird, liegt wohl zwischen dem molekularen Wirkungsradius (Ordnung 10^{-6} cm) und dem gaskinetischen mittleren Molekülhalbmesser (Ordnung $1 \cdot 10^{-8}$ cm). Bei beginnender Ionisierung (Ionisierungsspannung 5—20 Volt) liegt die Geschwindigkeit der primären Elektronen zwischen 1,7 und $3{,}5 \cdot 10^8$ cm $\sec^{-1}$. Bei beginnender Ionisierung liegt also die Stoßdauer in den behandelten Fällen zwischen $6 \cdot 10^{-14}$ und $3 \cdot 10^{-17}$ sec. Die Periode einer Wellenlänge von 300 $\mu\mu$ beträgt 10^{-15} sec, diejenige von 100 $\mu\mu$ $3 \cdot 10^{-16}$ sec. Wie man sieht, liegen also die Perioden des ultravioletten Spektrums von 300 bis 100 $\mu\mu$ gerade in dem Intervall der bei beginnender Ionisierung vorkommenden Stoßzeiten.

In dieser Übereinstimmung zwischen Stoßdauer des primären Elektrons und Periode der Schwingung des abzutrennenden Elektrons mag der oben behandelte Zusammenhang zwischen Ionisierungsspannung und Spektrum der abzutrennenden Elektronen oder allgemeiner der zu ionisierenden Moleküle begründet sein. Trifft also das zeitlich schwankende Feld des primären Elektrons beim Stoß die Elektronen eines Moleküls, so scheinen diese um so mehr Energie von ihm zu übernehmen, je näher seine Stoßdauer ihren Perioden liegt, ähnlich wie nach den üblichen Vorstellungen über die Lichtabsorption ein von einer Lichtwelle getroffenes Elektron in einem Molekül ihr um so mehr Energie entzieht, je besser eine seiner Eigenperioden mit der Periode der Lichtwelle übereinstimmt.

Sind die vorstehenden Erwägungen richtig, dann dürfen wir auf Grund der „Resonanz zwischen Stoß und Schwingung" folgenden Gang der Zahl der Ionisierungen mit der Geschwindigkeit der primären Elektronen erwarten. Beim Überschreiten der Ionisierungsspannung werden die primären Elektronen zunächst nur zu einem kleinen Teil so günstig Moleküle stoßen, daß die Stoßdauer angenähert gleich der Periode der für Ionisierung empfindlichen Schwingungen ist. Die Zahl der Ionisierungen wird darum schon aus diesem Grund zunächst klein sein im Verhältnis zur Zahl der Stöße der primären Elektronen. Mit deren steigender Geschwindigkeit wird die Zahl der für die Ionisierung günstigen „Resonanzstöße" und damit auch die Zahl der Ionisierungen anwachsen, einen Höchstwert erreichen und dann wieder abnehmen.

Ein anderer Grund für die Abhängigkeit der Zahl der Ionisie-

rungen von der Geschwindigkeit liegt in der Geschwindigkeit der abgetrennten Elektronen. Wie ja oben mehrfach betont wurde, muß diese merklich von Null verschieden sein, damit das abgetrennte Elektron nicht sofort der Wiederanlagerung verfällt und die Ionisierung rückgängig wird. Bei beginnender Ionisierung ist diese Forderung wahrscheinlich nur bei wenigen ionisierten Molekülen erfüllt; wenn aber die Geschwindigkeit der primären Elektronen mehr und mehr die Ionisierungsspannung übersteigt, so wird die Zahl der abgetrennten Elek-

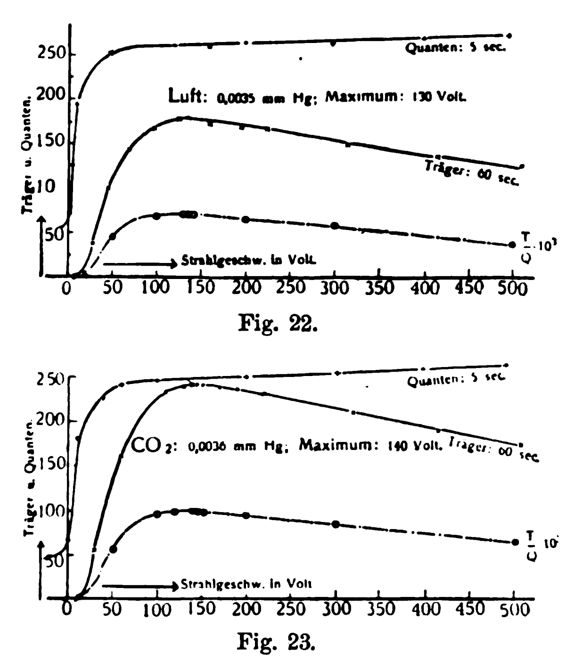


Fig. 22.

Fig. 23.

tronen mit hinreichend großer Geschwindigkeit und damit die Zahl der nachweisbaren Ionisierungen immer größer.

Die vorstehenden Erwägungen sollen lediglich eine Abhängigkeit der Zahl der Ionisierungen von der Geschwindigkeit verständlich machen, zugleich aber erkennen lassen, wie verwickelt der Zusammenhang zwischen den zwei Größen ist. Nunmehr seien als Beispiele für diesen Zusammenhang einige der neuesten Beobachtungen in dieser Hinsicht mitgeteilt. Es sind dies Ergebnisse von F. Mayer (40), die er mit der oben beschriebenen Versuchsanordnung zur Ermittlung der Ionisierungsspannung gewonnen hat. In den der Abhandlung Mayers entnommenen Figuren 22, 23 und 24 bedeutet wieder „Quant“ primäres

Elektron, „Träger“ positives Ion. Wie die Figuren zeigen, steigt in allen Fällen das Verhältnis der Zahl der Ionisierungen (positiven Ionen, Träger) zur Zahl der primären Elektronen mit deren wachsender Geschwindigkeit, wenn sie immer dieselbe Strecke in einem Gas von konstantem Druck durchlaufen, erst rasch an, erreicht ein Maximum und nimmt bei weiter wachsender Geschwindigkeit wieder langsam ab.

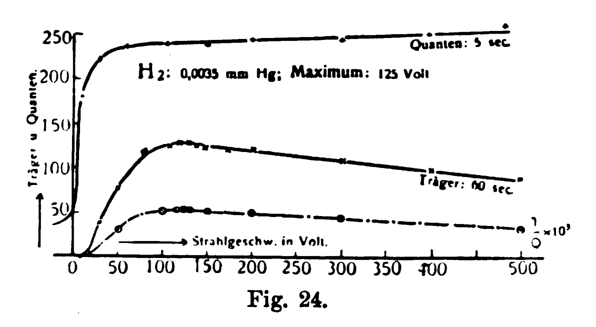


Fig. 24.

In geschichtlicher Hinsicht sei bemerkt, daß bereits im Jahre 1903 Lenard (38) das Auftreten eines Höchstwertes im Gang der Sekundärstrahlung mit der primären Geschwindigkeit gefunden hat. Ähnliche Untersuchungen haben dann R. J. Strutt (72), J. J. E. Durack (18, 19), W. Wilson (85), J. L. Glasson (30), W. Kossel (34), S. Bloch (10) angestellt.

12. Das positive Restmolekül, mehrfache Ionisierung, chemische Dissoziierung durch Elektronenstoß.

In den vorhergehenden Abschnitten wurden hauptsächlich das stoßende primäre und das abgetrennte sekundäre Elektron bei der Ionisierung durch Elektronenstoß behandelt. Nunmehr sei die Aufmerksamkeit dem positiven Restmolekül zugewandt, das aus der Stoßionisierung hervorgeht. Bezüglich der Änderung seiner kinetischen Energie infolge des Elektronenstoßes sei hier ohne nähere Begründung lediglich die Bemerkung gemacht, daß sie gemäß theoretischer Erwartung und experimenteller Feststellung[1]) unmerklich klein ist. Was uns hier zu interessieren hat, ist die chemische und physikalische Natur des positiven Restmoleküls.

Zunächst sei der Fall behandelt, daß die Geschwindigkeit des stoßenden primären Elektrons nur wenig größer als die Ionisierungs-

1) Vgl. J. Stark, Bericht über die Verbreiterung von Spektrallinien. Jahrb. d. Rad. u. El. 12, 377, 1915.

spannung des gestoßenen Moleküls ist. Wie oben dargelegt wurde, ist die Ionisierungsspannung eines Moleküls unter allen an ihm vorkommenden abtrennbaren Elektronen auf ein ausgezeichnetes Elektron zu beziehen, nämlich auf dasjenige mit der kleinsten Ionisierungsspannung. Andere Elektronen mit größerer Ionisierungsspannung können für die Ionisierungsspannung, bei welcher die Ionisierung des Moleküls einsetzt, noch nicht durch Elektronenstoß abgetrennt werden. Und es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, daß das Elektron mit kleinster Ionisierungsspannung in einem Molekül nicht notwendig auch die kleinste Ionen- oder Valenzenergie in bezug auf sein positives Restmolekül zu besitzen braucht. Denn die Ionisierungsspannung eines Elektrons ist gleich der Ionenenergie geteilt durch den Wirkungsgrad und dieser kann von Elektron zu Elektron verschieden sein und so manchmal auch für ein Elektron mit kleiner Ionenenergie kleiner als für ein Elektron mit größerer Ionenenergie.

Aus der vorstehenden fast selbstverständlichen Überlegung ergibt sich ohne weiteres, daß wenn die Geschwindigkeit eines primären Elektrons nur wenig größer als die Ionisierungsspannung eines von ihm gestoßenen Moleküls ist, von diesem nur ein einziges Elektron abgetrennt wird, auch wenn dieses mehrere abtrennbare Elektronen besitzt. Dies gilt selbst dann, wenn das Molekül mehrere gleichartige Elektronen mit derselben kleinsten Ionisierungsspannung besitzt. Denn die gleichzeitige Abtrennung zweier Elektronen durch dasselbe stoßende Elektron erfordert zweifellos einen erheblich größeren Mindestwert von kinetischer Energie als die Abtrennung nur eines Elektrons.

Will man die vorstehende allgemeine Überlegung auf wirkliche Gase anwenden, so muß man bestimmte Voraussetzungen über die in ihnen vorkommenden abtrennbaren Oberflächenelektronen haben. Nach der von mir gegebenen Valenzhypothese[1]) sind diese identisch mit den Valenzelektronen, welche die wechselseitige chemische Bindung von Atomen in Molekülen vermitteln. Nach dieser Hypothese besitzt das H-, O-, N- bzw. C-Atom ein, zwei, drei bzw. vier oberflächliche abtrennbare Valenzelektronen. In dem H_2-, O_2- bzw. N_2-Molekül kommen somit zwei, vier bzw. sechs gleichartige Valenzelektronen vor, im CH_4-Molekül vier C- und vier H-Elektronen von je gleicher Bindung. Diese besteht darin, daß jedes Valenzelektron sowohl an das eigene Atom wie auch mindestens an ein fremdes Atom durch Kraftlinien geknüpft ist. Wird

1) Vgl. J. Stark, Die Elektrizität im chemischen Atom. S. Hirzel, Leipzig 1915.

darum nur ein Valenzelektron von einem der genannten Moleküle abgetrennt, so bleibt im H_2-Molekül noch ein Elektron zur Verbindung der zwei H-Atome zurück, im O_2-Molekül bleiben drei, im N_2-Molekül fünf verbindende Elektronen zurück. Im CH_4-Molekül, das ein Valenzelektron durch Stoßionisierung verliert, bleibt zur Bindung des daran am nächsten beteiligten H-Atoms mindestens ein Elektron zurück, sei es ein C- oder ein H-Elektron. Die Abtrennung eines Valenzelektrons bei der Ionisierung durch Elektronenstoß wenig oberhalb der Ionisierungsspannung ist also nicht notwendig mit der chemischen Dissoziierung eines der genannten Moleküle verknüpft. Es kann vielleicht, wie weiter unten näher ausgeführt werden wird, die Stoßionisierung nebenbei noch eine Abtrennung eines Atoms ohne Abtrennung eines zweiten Elektrons zur Folge haben; dies ist aber dann ein Vorgang, der nicht notwendig zur Ionisierung gehört. Jedenfalls dürfen wir erwarten, daß mehratomige Moleküle trotz der Abtrennung eines einzigen Valenzelektrons chemisch undissoziiert bestehen bleiben können.

Diese Erwartung wird nun in der Tat mittelbar durch Beobachtungen an Kanalstrahlen bestätigt. Diese entstehen ja dadurch, daß Gasmoleküle durch den Stoß von Kathodenstrahlen in der negativen Glimmschicht ionisiert und dann als positive Ionen nach der Kathode zu durch das elektrische Feld beschleunigt werden. Ihre elektromagnetische Analyse hinter der Kathode läßt dann ihre spez. elektrische Ladung (e/m) ermitteln. Nun können ja freilich die vor der Kathode durch den Stoß von Kathodenstrahlen gebildeten mehratomigen Molekülionen als Kanalstrahlen durch ihren Stoß auf andere Gasmoleküle sich selbst chemisch dissoziieren. Und bei höherem Gasdruck, also bei größerer Zahl von Zusammenstößen ist das in der Tat der Fall, wie die Beobachtungen an Kanalstrahlen lehren. Indes bei tiefem Druck dürfen wir gemäß den obigen Überlegungen in mehratomigen Gasen das Vorkommen mehratomiger Molekülionen unter den Kanalstrahlen erwarten. Dies ist in der Tat der Fall; so finden J. J. Thomson (78) und T. Retschinsky (51) für H_2, O_2, N_2, CO_2, CO, CH_4 in der Kanalstrahlenröhre positiv einwertige H_2+-, O_2+-, N_2+-, CO_2+-, $CO+$-, CH_4+-Molekülionen. Nun besitzen unter den Bedingungen der Erzeugung der Kanalstrahlen die Kathodenstrahlen, welche durch ihren Stoß unter Abtrennung eines einzigen Elektrons jene mehratomigen Molekülionen bilden, eine sehr viel größere Geschwindigkeit als die Ionisierungsspannung jener Moleküle, um so mehr dürfen wir darum erwarten, daß primäre Elektronen von einer Geschwindigkeit wenig oberhalb der Ionisierungsspannung durch ihren Stoß von einem mehr-

atomigen Molekül ein einziges Elektron ohne dessen chemische Dissoziierung abtrennen und so als positiven Molekülrest ein positives einwertiges mehratomiges Molekülion zurücklassen können.

Die vorstehende Folgerung oder Feststellung ist wichtig zur Beurteilung der Art der positiven Ionen in der positiven Säule des Glimmstroms. Bei kleiner Stromdichte in ihr ist die Geschwindigkeit der Elektronionen nicht sehr viel größer als die Ionisierungsspannung; folglich sind die positiven Ionen, welche in der positiven Säule durch Elektronenstoß auf mehratomige Moleküle gebildet werden, wenigstens unmittelbar nach dem Stoß mehratomige positive Molekülionen und können als solche unmittelbar nach dem Stoß infolge desselben ein Spektrum emittieren. Diesen Vorgang werde ich in einer in den Ann. d. Phys. erscheinenden Abhandlung und in einem Bericht über die Träger der Spektren noch eingehender behandeln.

Nunmehr seien die Möglichkeiten der Stoßionisierung erörtert, welche sich für den Fall ergeben, daß die Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen die Ionisierungsspannung erheblich übersteigt. Selbst wenn in diesem Fall durch einen Elektronenstoß von einem Molekül nur ein einziges Elektron abgetrennt wird, bieten sich bei gewissen Gasen mehrere Möglichkeiten. Kommen nämlich in dem gestoßenen Molekül mehrere abtrennbare Elektronen vor, sei es als oberflächliche Valenzelektronen, sei es als Elektronen ohne Valenzfähigkeiten im Atominnern, so braucht nicht allein das Elektron mit kleinster Ionisierungsspannung abgetrennt zu werden, sondern es kann nunmehr auch ein anderes Elektron von größerer Ionisierungsspannung der Abtrennung verfallen. Hierbei mag die Frage offen bleiben, ob nach seiner Abtrennung ein anderes weniger stark gebundenes Elektron nach seinem Platz fällt oder nicht. Als denkbares Beispiel für diesen noch gänzlich unerforschten Fall sei das Heliumatom angeführt. Wie das Vorkommen des He^{++}-Atomions als α-Teilchen lehrt, besitzt das *He*-Atom zwei abtrennbare Elektronen ohne Valenzeigenschaften. Sind diese in ihm verschieden gebunden, so mag bei kleiner Geschwindigkeit der stoßenden primären Elektronen nur das *He*-Elektron erster Art, bei größerer Geschwindigkeit auch das *He*-Elektron zweiter Art abgetrennt werden.

Eine weitere Möglichkeit, welche eine große Geschwindigkeit der primären Elektronen in sich schließt, ist die mehrfache Ionisierung oder Abtrennung mehrerer Elektronen von einem einzigen Gasmolekül. Sie kann, wie ich (66) darlegte, in zweierlei Weise erfolgen. Erstens ist denkbar, daß ein Gasmolekül erst als neutrales Molekül von einem

Elektronenstoß getroffen wird und dadurch ein Elektron verliert, darauf als einwertiges positives Ion von einem zweiten Stoß eines weiteren Elektrons beraubt und so ein zweiwertiges Ion wird usw. Diese Art von mehrfacher Stoßionisierung habe ich mehrstößig genannt. Zweitens ist denkbar, daß ein und dasselbe stoßende primäre Elektron von großer Geschwindigkeit durch den von ihm beim Stoß ausgeübten Impuls gleichzeitig mehrere Elektronen aus dem gestoßenen Molekül herauswirft; es ist dies der Fall der einstößigen mehrfachen Ionisierung.

In welcher verhältlichen Häufigkeit nun beide Arten mehrfacher Stoßionisierung in Wirklichkeit vorkommen, läßt sich bei dem heutigen Stand der Forschung noch nicht sagen. Fest steht dagegen, daß die mehrfache Ionisierung durch Elektronenstoß vorkommt. Für den Fall mehrwertiger (mehrfach positiv geladener) Atomionen läßt sich der Beweis hierfür an der Hand des bisherigen Beobachtungsmaterials der elektromagnetischen Analyse der Kanalstrahlen führen. Wie insonderheit J. J. Thomson (78) in einer Reihe von Fällen zeigen konnte, kommen unter den Kanalstrahlen mehrerer Elemente auch mehrwertige positive Atomionen vor, so O^{++}-, N^{++}-, C^{++}-, Ar^{++}- und Ar^{+++}-Strahlen. Und im Falle des Quecksilbers konnte Thomson sogar positive Atomstrahlen von einfacher bis zu achtfacher Ladung nachweisen. Daß die Atome dieser Elemente ihre mehrfache Ionisierung durch den Stoß von Kathodenstrahlen unter den gewählten Versuchsbedingungen erhalten haben, läßt sich daraus folgern, daß ihre größte kinetische Energie dem ganzen Kathodenfall entspricht, daß sie also aus der negativen Glimmschicht, dem Gebiet der Ionisierung durch Kathodenstrahlen, gekommen sind und nicht etwa erst näher der Kathode oder hinter ihr sich selbst durch Stoß weiter ionisiert haben.

Im Hinblick auf die spektrale Analyse mehrwertiger positiver Atomionen verdient die vorstehende Feststellung hervorgehoben zu werden. In der negativen Glimmschicht des Glimmstroms also, wo die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen immer mehr denn zehn Mal größer ist als die Ionisierungsspannung eines Gases, kommen je nach der Gasart mehrfache Ionisierungen durch Elektronenstoß und somit mehrwertige positive Atomionen vor.

Während die mehrfache Stoßionisierung einzelner Atome experimentell als festgestellt betrachtet werden kann, steht der Nachweis der Bildung mehrwertiger mehratomiger positiver Molekülionen durch Elektronenstoß noch aus. Auf Grund der oben gekennzeichneten innermolekularen Bindung durch Valenzelektronen lassen sich in dieser Hinsicht folgende Vorhersagen machen. Die Bildung eines H_2^{++}-Molekül-

ions durch Elektronenstoß ist unmöglich; denn werden durch eine ein- oder mehrstößige Ionisierung die zwei Valenzelektronen des H_2-Moleküls abgetrennt, so stoßen sich die zurückbleibenden zwei $H+$-Atome wechselseitig ab und das Molekül wird dadurch in einzelne Atome dissoziiert. Dagegen ist wohl denkbar, daß durch Elektronenstoß $O_2{+}{+}$- oder $N_2{+}{+}$-Moleküle gebildet werden. Denn wird zwar von einem jeden Atom je ein Valenzelektron ein- oder mehrstößig abgetrennt, so bleiben im $O_2{+}{+}$-Molekül doch noch zwei Valenzelektronen, im $N_2{+}{+}$-Molekül noch vier Valenzelektronen zurück, welche die Verbindung zwischen den zwei positiven Atomen aufrecht erhalten können. Freilich ist das nur eine Denkmöglichkeit; ebenso möglich ist, daß die abstoßende Kraft zwischen den zwei positiven Molekülhälften die bindende Kraft von Seite ihrer zurückgebliebenen Valenzelektronen übertrifft und das Molekül in zwei einwertige positive Atomionen dissoziiert.

Sieht man die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen über die elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen durch, ob sich aus ihnen auf das Vorkommen mehrwertiger mehratomiger positiver Molekülionen schließen läßt, so ist das Ergebnis ein negatives. J. J. Thomson betont, daß er in keinem Falle derartige Molekülstrahlen aufgefunden habe; nur im Falle des Stickstoffs hätte er eine schwache Verlängerung der N_2+-Ablenkungsparabel erhalten, welche in dem Sinne des Vorkommens von $N_2{+}{+}$-Strahlen gedeutet werden könnte; aber selbst in diesem Falle sei es fraglich, ob jene Verlängerung nicht durch das Hereinspielen von Al-Strahlen verursacht worden sei. Freilich ist der Nachweis etwa von zweiwertigen zweiatomigen Molekülionen, z. B. von $N_2{+}{+}$-Ionen, in den Kanalstrahlen schwierig. Ihre Ablenkungsparabel fällt nämlich mit derjenigen der $N+$-Strahlen zusammen, da sie dieselbe spez. Ladung (e/m) wie diese haben. Sie können sich also nur dadurch kundmachen, daß sie zum Teil durch Anlagerung je eines Elektrons hinter der Kathode in N_2+-Strahlen sich verwandeln, deren kinetische Energie doppelt so groß ist, wie diejenige der N_2+-Strahlen, welche vor der Kathode als solche beschleunigt wurden; dann bewirken sie die erwähnte Verlängerung der N_2+-Parabel. Ganz abgesehen von dieser Schwierigkeit des Nachweises ist aber den $N_2{+}{+}$-Molekülionen die Existenz als Kanalstrahlen und die Umladung in N_2+-Strahlen aus folgendem Grunde erschwert. Schon die N_2+-Strahlen dissoziieren sich durch ihren Stoß auf andere Gasmoleküle hinter der Kathode leicht in N-Strahlen, wie insbesondere die Untersuchungen Retschinskys an H_2, O_2 und N_2 lehren; noch leichter aber wird diese Dissoziierung im Falle der $N_2{+}{+}$-Strahlen eintreten, da ja bei ihnen im Verhältnis

zum N_2+-Molekülion die durch die restlichen Valenzelektronen vermittelte Bindung der zwei positiven Molekülhälften schwächer und überdies noch durch deren wechselseitige Abstoßung vermindert ist. Darum unterliegen die meisten N_2++-Moleküllionen bald nach ihrer Bildung und Beschleunigung als Kanalstrahlen der Dissoziierung in N-Strahlen von gleicher kinetischer Energie, wie sie die als $N+$-Ionen beschleunigten N-Strahlen besitzen.

Auf Grund dieser Erwägung ist den Beobachtungen an den Kanalstrahlen kein entscheidender Wert als Beweis gegen das Vorkommen von mehrwertigen mehratomigen Moleküllionen, z. B. von N_2++-Ionen beizumessen. Es ist vielmehr bis auf weiteres mit der Möglichkeit der Bildung mehrwertiger Moleküllionen durch ein- oder mehrstößige Ionisierung von Seite schneller Kathodenstrahlen, z. B. in der negativen Schicht des Glimmstroms zu rechnen.

Nachdem im Vorstehenden die Wirkung eines Elektronenstoßes auf ein Gasmolekül unter dem Gesichtspunkt der Bildung eines Molekülions beleuchtet worden ist, sei nunmehr kurz noch die chemische Dissoziierung eines Moleküls besprochen; diese Wirkung geht nämlich, wie schon erwähnt wurde, unter Umständen neben der Ionisierung her. Die chemische Dissoziierung eines Moleküls, also die Abtrennung eines Atoms aus einem molekularen Verband kann, wie man leicht übersieht, nicht in der Weise erfolgen, daß wie beim Stoße eines Atoms oder Moleküls, so beim Stoße der Kanalstrahlen, das stoßende Teilchen auf das gestoßene Atom soviel Bewegungsgröße und kinetische Energie überträgt, daß sich dieses entgegen den es bindenden Kräften von seinem Molekül loszulösen vermag. Ein solcher Vorgang ist bei einem Kathodenstrahl deswegen nicht möglich, weil die Masse und das Volumen des Elektrons im Verhältnis zu dem Atom zu klein ist. Die chemisch dissoziierende Wirkung eines stoßenden Elektrons kann darum nicht eine unmittelbare sein, sondern wird durch seine Wirkung auf die Valenzelektronen vermittelt, welche die Atome eines Moleküls miteinander verbinden.

Es ist bereits oben eine Möglichkeit dieser Wirkung besprochen worden. Es kann nämlich ein mehratomiges Molekül die Valenzelektronen, welche ein Atom von ihm an den Molekülrest binden, durch eine ein- oder mehrstößige Ionisierung verlieren; dann wird die abstoßende elektrische Kraft zwischen dem positiven Atom und dem positiven Molekülrest eine Abtrennung des Atoms bewirken. So kann das H_2-Molekül durch den Stoß eines schnellen Kathodenstrahls seine zwei Valenzelektronen verlieren und dann in zwei $H+$-Atomionen zerfallen,

oder es kann das durch einen Elektronenstoß gebildete H_2+-Molekülion durch den Stoß eines genügenden schnellen Elektrons auch sein zweites Valenzelektron verlieren und dann ebenfalls in $H+$-Atomionen zerfallen.

Eine andere denkbare Möglichkeit der chemischen Dissoziierung durch Elektronenstoß ist folgende. Ein stoßendes Elektron mag die Valenzelektronen, welche ein Atom an seinen Molekülrest binden, zwar nicht alle abtrennen, aber soweit sie nicht abgetrennt werden, durch den ihnen erteilten Impuls so in Schwingungen versetzen, daß die Bindung des Atoms beträchtlich gelockert wird und es dank einer innermolekularen Schwingungsenergie infolge des thermischen Zustandes oder auch bei einem unmittelbar darauf folgenden Zusammenstoß mit einem anderen Gasmolekül infolge dieses Stoßes von seinem Molekülrest sich lösen kann. Wie weit diese Möglichkeit in gewissen Fällen verwirklicht ist, läßt sich bei dem heutigen Stand der Forschung nicht sagen; aber wir müssen jedenfalls bis auf weiteres mit ihr rechnen.

Hat die vorstehende Einleitung einer chemischen Dissoziierung durch Elektronenstoß und ihre Vollendung durch thermischen Molekülstoß statt, so ist ein Einfluß des Gasdruckes auf diese Art von zusammengesetzter Dissoziierung zu erwarten. Je früher nämlich nach dem Elektronenstoß, der die chemische Bindung eines Moleküls lockert, ein Molekülstoß auf dieses erfolgt, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit der Dissoziierung, weil dann die durch den Elektronenstoß geleistete Deformationsarbeit in so geringerem Maße infolge der innermolekularen Schwingungen ausgestrahlt ist. Mit abnehmender Zeitdauer zwischen zwei aufeinanderfolgenden thermisch-molekularen Zusammenstößen, also mit zunehmendem Gasdruck und vor allem mit zunehmender Temperatur nimmt demnach die aus Elektronen- und Molekülstoß zusammengesetzte chemische Dissoziierung mehratomiger Gasmoleküle zu.

Gemäß den vorstehenden Darlegungen wird also ein mehratomiges Gas durch den Stoß von Elektronen, deren Geschwindigkeit die Ionisierungsspannung des Gases übersteigt, im allgemeinen nicht bloß ionisiert, sondern zu einem Teil auch chemisch dissoziiert, vor allem dann, wenn die Geschwindigkeit erheblich größer als die Ionisierungsspannung ist. Diese Voraussetzung ist immer in der negativen Schicht des Glimmstroms erfüllt, häufig auch in dessen geschichteter oder ungeschichteter positiver Säule. Der Beweis für die teilweise chemische Dissoziierung mehratomiger Moleküle ist, wie bereits erwähnt wurde, in dem Auftreten positiver Atomionen in den Kanalstrahlen des Gases und in der Erscheinung (65) zu erblicken, daß mehratomige

Gase, so H_2, O_2, N_2, in der positiven Säule und negativen Schicht des Glimmstroms chemisch aktiviert werden, eine Erscheinung, welche zweifellos auf der Dissoziierung der mehratomigen Moleküle in einzelne Atome beruht.

13. Theoretisches über Stoßionisierung.

Wer den obigen Darlegungen über die vielen Seiten der Ionisierung durch Elektronenstoß aufmerksam gefolgt ist, wird die Überzeugung gewonnen haben, daß diese Erscheinung so verwickelt und auch experimentell noch so wenig erforscht ist, daß ihre theoretische Darstellung zur Zeit noch verfrüht ist. In der Tat können die theoretischen Versuche, welche bis jetzt in dieser Richtung unternommen wurden, kaum als geglückt bezeichnet werden. Aus diesem Grunde seien sie hier nur kurz erwähnt. Eine vortreffliche Kritik derselben vom Standpunkt des Physikers aus hat R. Seeliger (53) gegeben und mehrere zu überwindende Schwierigkeiten beleuchtet.

Eine Gruppe derartiger theoretischer Versuche betrifft die Berechnung der Ionen- oder Valenzenergie aus gewissen Annahmen über die Verteilung der positiven und negativen Ladungen im chemischen Atom. Einige Urheber solcher Versuche zeigen sich befriedigt über die gute Übereinstimmung der von ihnen berechneten Werte mit der Ionisierungsspannung; sie übersehen aber dabei vollständig, daß die Ionisierungsspannung im allgemeinen größer als die Ionenenergie sein wird; wie wir oben gesehen haben, ist der Unterschied zwischen den zwei Größen in mehreren Fällen sogar recht groß. Solche Berechnungen wurden von A. Sommerfeld (56), R. T. Beatty (6, 7) und N. Bohr (11) ausgeführt.

Eine andere Gruppe von theoretischen Untersuchungen hat den Zusammenhang zwischen der Zahl der Ionisierungen und der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen zum Gegenstand, sowie die Verwandtschaft der Ionisierung durch Elektronenstoß mit derjenigen durch den Stoß von α-Teilchen. So haben hierüber J. J. Thomson (77), C. Ramsauer (49) und N. Campbell (13) Abhandlungen veröffentlicht.

(Eingegangen 15. Oktober 1916.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

A. J. Dempster, The ionization and dissociation of hydrogen molecules and the formation of H_3. Phil. Mag. **31**, 438—443, 1916.

W. B. Haines, Ionic mobilities in hydrogen. II. Phil. Mag. **31**, 339—347, 1916.

D. Konstantinowsky, Kriterien zur Existenz einer Atomistik der Elektrizität; zur Erscheinung des photoelektrischen Effekts. Erwiderung auf die Antwort E. Meyers und W. Gerlachs. Ann. d. Phys. **49**, 881 bis 906, 1916.

R. W. Lawson, Versuche über die von den α-Strahlen des Poloniums in Luft und Wasserstoff erzeugte Ionisation. Wien. Ber. **124**, 637—671, 1915.

J. C. Mc Lennan, The single-line spectra of magnesium and other metals and their ionizing potentials. Journ. Franklin Inst. **181**, 191—207, 1916.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

A. G. Collis, Arc phenomena. Electrician **76**, 806—807, 1916.

W. Frey, Potentialmessungen im elektrischen Lichtbogen. Ann. d. Phys. **49**, 937—965, 1916.

3. Elektrische Strahlen.

H. F. Biggs, On the energy of the secondary beta rays produced by partly-absorbed gamma rays. Phil. Mag. **31**, 430—438, 1916.

L. Flamm, Theoretische Untersuchungen über Ursache und Größe der Reichweiteschwankungen bei den einzelnen α-Strahlen eines homogenen Bündels. (2. Mitteilung.) Wien. Ber. **124**, 597—636, 1915.

R. v. Hirsch, Versuche über das Leuchten der Wasserstoff-Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **49**, 851—864, 1916.

Ch. T. Knipp, Photographs showing the relative deflection of the positive and of the negative ions as compared with that of the electron. Science **43**, 393—394, 1916.

R. W. Lawson, Versuche über die von den α-Strahlen des Poloniums in Luft und Wasserstoff erzeugte Ionisation. Wien. Ber. **124**, 637—671, 1915.

E. Rutherford and **A. B. Wood,** Long-range alpha particles from thorium. Phil. Mag. **31,** 379—380, 1916.

C. Schaefer, Die träge Masse schnell bewegter Elektronen. (Ergänzungen zu der gleichnamigen Arbeit des Herrn G. Neumann.) Ann. d. Phys. **49,** 934—936, 1916.

4. Die Ionen in Metallen.

H. Greinacher, Anomale Gleichrichterwirkung in Selen. Verh. d. D. Phys. Ges. **18,** 283—296, 1916.

W. König, Bemerkungen zum Thomson-Effekt in glühenden Drähten. Phys. Ztschr. **17,** 227—233, 1916.

F. Skaupy, Die elektrische Leitfähigkeit flüssiger Metalle und Legierungen in ihrer Beziehung zur Elektronenkonzentration und inneren Reibung. Verh. d. D. Phys. Ges. **18,** 252—260, 1916.

F. Skaupy, Die spezifische Wärme des flüssigen Quecksilbers. Der Wärmeinhalt von Flüssigkeiten, insbesondere metallischen, beim Schmelzpunkt und sein Zusammenhang mit spezifischer Wärme, elektrischer Leitfähigkeit und innerer Reibung. Verh. d. D. Phys. Ges. **18,** 302—307, 1916.

A. W. Smith, On the Hall effect and allied phenomena. Phil. Mag. **31,** 367—368, 1916.

F. C. Thompson, The electrical and magnetic properties of pure iron in relation to the crystal size. Phil. Mag. **31,** 357—366, 1916.

G. E. Washburn, Der Widerstand des Graphits in Richtung der Hauptkristallachse und seine Änderung durch Magnetisierung. 45 S. Berlin 1914.

A. Weißenberger, Über die Thermokraft und Elektrizitätsleitung variabler Leiter. Beiträge zur Elektronentheorie. 56 S. Diss. Freiburg i. Br. 1916.

5. Ionisation in Elektrolyten.

N. Dhar, Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der elektrolytischen Dissoziationstheorie. Ztschr. f. Elektrochem. **22,** 245—252, 1916.

O. Gropp, Der Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit einiger flüssigen und festen Salzlösungen in Wasser. 47 S. Diss. Rostock 1915.

G. v. Hevesy, Über die Größe und Beweglichkeit der Elektrizitätsträger in Flüssigkeiten. II. Jahrb. d. Rad. u. El. **13,** 271—296, 1916.

W. Voigt, Bemerkungen zu den Svedbergschen Beobachtungen über Elektrizitätsleitung in anisotropen Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **50,** 222—252, 1916.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

C. W. Bennett u. **J. G. Thompson,** Überspannung. Ztschr. f. Elektrochem. **22,** 233—245, 1916.

W. R. Cooper, Dry cells. Electrician **76,** 906—909, 1916.

G. Gouy, Sur les différences de potentiel au contact de deux électrolytes. Journ. chim. phys. **14,** 185—194, 1916.

G. v. Hevesy u. **F. Paneth,** Über galvanische Ketten aus Blei-Isotopen. Wien. Ber. **124**, 381—389, 1915.

M. de Kay Thompson and **E. C. Crocker,** Depolarisation in Leclanché cells. Electrician **77**, 124—125, 1916.

F. Richarz, Stabilität zweiatomiger Molekeln, ihre Dissoziationswärme und deren Beziehung zur elektrochemischen Theorie. Ann. d. Phys. **50**, 229—232, 1916.

E. Sarasin et **Th. Tommasina,** Confirmation expérimentale de l'explication théorique de l'effet Volta. Arch. sc. phys. et nat. **41**, 337—340, 1916.

A. Smits and **A. H. W. Aten,** The application of the theory of allotropy to electromotive equilibria. IV. Proc. Amsterdam **18**, 1485—1498, 1916.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

A. L. Bernoulli, Versuch einer elektrodynamischen Interpretation der Planckschen Konstanten h mit Anwendungen auf die Grenzen der Serienspektra und die Viskosität der Gase. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 308—314, 1916.

D. Konstantinowsky, Kriterien zur Existenz einer Atomistik der Elektrizität; zur Erscheinung des photoelektrischen Effekts. Erwiderung auf die Antwort E. Meyers und W. Gerlachs. Ann. d. Phys. **49**, 881 bis 906, 1916.

A. Landé, Die Abzählung der Freiheitsgrade in einer Elektronenwolke (strahlender Körper). Ann. d. Phys. **50**, 89—105, 1916.

H. J. van Leeuwen, Die Instabilität des Bohr-Debyeschen Wasserstoff-Moleküls und die Dispersion von Wasserstoff. Phys. Ztschr. **17**, 196 bis 198, 1916.

R. A. Millikan, Quantenbeziehungen beim photoelektrischen Effekt. Phys. Ztschr. **17**, 217—221, 1916.

C. W. Oseen, Über die Extinktion des Lichtes. Phys. Ztschr. **17**, 233—235, 1916.

C. W. Oseen, Über die ultrarote Strahlung einer dünnen Metallplatte. Ann. d. Phys. **50**, 270—276, 1916.

F. Reiche, Zur Theorie der Dispersion in Gasen und Dämpfen. Ann. d. Phys. **50**, 1—52, 121—162, 1916.

C. Schaefer, Die träge Masse schnell bewegter Elektronen. (Ergänzungen zu der gleichnamigen Arbeit des Herrn G. Neumann.) Ann. d. Phys. **49**, 934—936, 1916.

C. Schaefer u. **H. Stallwitz,** Ein zweidimensionales Dispersionsproblem. Ann. d. Phys. **50**, 199—221, 1916.

K. Schwarzschild, Zur Quantenhypothese. Berl. Ber. 1916, 548—568.

A. Targonski, La question des sousélectrons et le mouvement brownien dans les gaz. Arch. sc. phys. et nat. **41**, 181—208, 269—286, 357—375, 1916.

Th. Wereide, Der Energieaustausch zwischen Materie und Äther. Ann. d, Phys. **49**, 976—1000, 1916.

M. Wolfke, Zum Bohrschen Atommodell. Phys. Ztschr. **17**, 198—200, 1916.

F. Zerner, Über die Frage der Elektrizitätsladungen, welche die der Elektronen unterschreiten. (Entgegnung auf die Antwort des Herrn Harvey Fletcher, Phys. Ztschr. **16**, 316, 1915.) Phys. Ztschr. **17**, 165 bis 168, 1916.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

G. J. Elias, On the influence of alternating currents of decreasing intensity on the magnetization of iron. Proc. Amsterdam **18**, 1299—1309, 1916.

R. Gans, Über Paramagnetismus. Ann. d. Phys. **50**, 163—198, 1916.

W. J. de Haas, Further experiments on the moment of momentum existing in a magnet. Proc. Amsterdam **18**, 1281—1299, 1916.

D. Holde, Weiteres über die Entladung durch Strömen in engen Röhren elektrisch erregten Benzins in geerdeten Auffanggefäßen. II. Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 195—199, 1916.

Hurmuzescu, Champs et circuits magnétiques des aimants permanents. Bull. Bucarest **5**, 25—36, 1916.

G. Messtorff, Eine Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten flüssiger Körper mit Hilfe von Resonanzerscheinungen frei schwingender Spulen. 30 S. Frankfurt a. M. 1915.

A. Perrier, Sur les actions intermoléculaires dans les diélectriques et la formule de Clausius-Mossotti. Arch. sc. phys. et nat. **41**, 427, 1916.

A. Press, Poynting's theorem and hysteresis. Electrician **77**, 57—58, 1916.

F. C. Thompson, The electrical and magnetic properties of pure iron in relation to the crystal size. Phil. Mag. **31**, 357—366, 1916.

A. Tveten, Vorläufige Mitteilungen über die Kristallbildung im magnetischen Felde. Phys. Ztschr. **17**, 235—237, 1916.

H. Zahn, Über den Nachweis elektromagnetischer Wellen an dielektrischen Drähten. Ann. d. Phys. **49**, 917—933, 1916.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

J. Alsleben, Über die Abhängigkeit der Absorption zirkular polarisierten Lichtes vom Drehungssinn bei Cholesterylverbindungen. 20 S. Diss. Halle 1915.

E. C. C. Baly and **F. G. Tryhorn,** Light absorption and fluorescence. IV. Change in absorption with concentration. Phil. Mag. **31**, 417—430, 1916.

M. Born, Über anisotrope Flüssigkeiten. Versuch einer Theorie der flüssigen Kristalle und des elektrischen Kerr-Effekts in Flüssigkeiten. Berl. Ber. 1916, 614—650.

P. D. Foote and **C. O. Fairchild,** A misconception of the criterion fo gray body radiation. Journ. Wash. Acad. **6**, 193—197, 1916.

W. Gerlach, Die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes; neue absolute Messungen zwischen 20 und 450° C. Ann. d. Phys. **50**, 259—269, 1916.

H. Hörig, Versuche über den Einfluß der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auf das Emissionsvermögen von Metallen im Ultrarot. Phys. Ztschr. **17**, 178—191, 1916.

G. Jäger, Über das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz. Wien. Ber. **124**, 305—308, 1915.

A. R. Meyer, Über das sogenannte mechanische Äquivalent des Lichtes und der schwarze Körper als Lichtquelle bei verschiedenen Temperaturen. Die Naturwiss. **4**, 333—336, 1916.

C. W. Oseen, Über die ultrarote Strahlung einer dünnen Metallplatte. Ann. d. Phys. **50**, 270—276, 1916.

B. Pogány, Eine Bemerkung zu der Farbe kolloidaler Goldlösungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 298—301, 1916.

B. Pogány, Über die Dispersion und Absorption von dünnen Metallschichten. Phys. Ztschr. **17**, 251—259, 1916.

C. Schaefer u. **M. Schubert,** Zum optischen Verhalten des Kristallwassers. Ann. d. Phys. **50**, 339—345, 1916.

C. Schaefer u. **M. Schubert,** Kurzwellige und ultrarote Eigenfrequenzen der Sulfate und Karbonate. Ann. d. Phys. **50**, 283—338, 1916.

K. Schlick, Untersuchungen zur Bestimmung der Konstanten der elliptischen Polarisation und ihrer Dispersion an Zerstäubungsspiegeln verschiedener Dicke. 29 S. Halle 1914.

W. Tupizina, Untersuchungen über die optische Aktivität von Kobaltverbindungen. 51 S. Zürich 1915.

F. Weigert, Über Absorptionsspektren und über eine einfache Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung. Chem. Ber. **49**, 1496—1532, 1916.

A. Wenzel, Untersuchung der Beziehung zwischen der Dispersion der Doppelbrechung und den Interferenzfarben an Apophylliten im polarisierten Licht. 62 S. Diss. Berlin 1916.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

Rüchardt, Phosphoreszenzerregungen durch Kanalstrahlen. Würzburg. Ber. S. 57—60, 1915.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

H. Augustin, Über die Dichte des flüssigen Wasserstoffs, den Brechungsexponenten und die Dispersion des flüssigen Wasserstoffs und des flüssigen Stickstoffs. Ztschr. f. kompr. u. flüss. Gase **18**, 1—6, 37—43, 1916.

J. M. Eder, Das Bogenspektrum des Cassiopeiums, Aldebaraniums, Erbiums und des in weitere Elemente gespaltenen Thuliums. Wien. Ber. **124**, 707—828, 1915.

E. J. Evans, C. Croxson, The structure of the line of wave-length 4686 Å U. Nature **97**, 56—57, 1916.

R. v. Hirsch, Versuche über das Leuchten der Wasserstoff-Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **49**, 851—864, 1916.
L. Kilchling, Gesetzmäßigkeiten in Bandenspektren. Ztschr. f. wiss. Photogr. **15**, 293—313, 317—340, 1916.
H. J. van Leeuwen, Die Instabilität des Bohr-Debyeschen Wasserstoff-Moleküls und die Dispersion von Wasserstoff. Phys. Ztschr. **17**, 196 bis 198, 1916.
J. C. Mc Lennan, The single-line spectra of magnesium and other metals and their ionizing potentials. Journ. Franklin Inst. **181**, 191—207, 1916.
T. van Lohuizen, On the ratio between the Zeeman-effect and the pressure-effect in the spectrum of nickel. Proc. Amsterdam **18**, 1309—1322, 1916.
Th. R. Merton, On the structure of broadened spectrum lines. Proc. Roy. Soc. **92**, 322—328, 1916.
F. Reiche, Zur Theorie der Dispersion in Gasen und Dämpfen. Ann. d. Phys. **50**, 1—52, 121—162, 1916.
J. Stark, Tatsachen und Folgerungen über Zahl und Koppelung von Elektronen im Wasserstoffatom. Ann. d. Phys. **50**, 53—88, 1916.
H. S. Uhler, Über Thieles „Phase" in Bandenspektren. (Schluß.) Ztschr. f. wiss. Photogr. **15**, 261—270, 1916.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

M. Born, Über anisotrope Flüssigkeiten. Versuch einer Theorie der flüssigen Kristalle und des elektrischen Kerr-Effekts in Flüssigkeiten. Berl. Ber. 1916, 614—650.
T. van Lohuizen, On the ratio between the Zeeman-effect and the pressure-effect in the spectrum of nickel. Proc. Amsterdam **18**, 1309—1322, 1916.
H. Lüssem, Untersuchungen von Lithiumspektrum im elektrischen Felde. Ann. d. Phys. **49**, 865—880, 1916.
S. S. Richardson, Magnetic rotary dispersion in relation to the electron theory. Part II. The number of electrons and additive relations. Phil. Mag. **31**, 454—478, 1916.
K. Schwarzschild, Zur Quantenhypothese. Berl. Ber. 1916, 548—568.
J. Stark, Tatsachen und Folgerungen über Zahl und Koppelung von Elektronen im Wasserstoffatom. Ann. d. Phys. **50**, 53—88, 1916.
W. Wien, Die elektrodynamische Spaltung der Serienlinien des Wasserstoffs. Ann. d. Phys. **49**, 842—850, 1916.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

Ch. G. Barkla, Note on experiments to detect refraction of X-rays. Phil. Mag. **31**, 317—320, 1916.
T. Beckenkamp, Paralleloedersystem und Röntgenstrahlen. Zentralbl. f. Min. 1916, 233—242.
W. H. Bragg, The recent work on X-rays and crystals and its bearing on chemistry. Journ. Chem. Soc. **109**, 252—269, 1916.

W. H. Bragg, *X*-rays and crystal structure with special reference to certain metals. Chem. News **113,** 217, 1916.

H. Haga and **F. M. Jaeger,** The symmetry of the Röntgen-patterns of tetragonal crystals. Proc. Amsterdam **18,** 1350—1357, 1916.

H. Haga and **F. M. Jaeger,** On the symmetry of the Röntgen-patterns of triclinic and some rhombic crystals and some remarks on the diffraction-images of quartz. Proc. Amsterdam **18,** 1552—1556, 1916.

F. M. Jaeger and **H. Haga,** On Röntgen-patterns of isomorphous crystals. Proc. Amsterdam **18,** 1357—1364, 1916.

Lüppo-Cramer, Die Eigenart der Röntgenstrahlenwirkung auf das Bromsilber. Ztschr. f. wiss. Photogr. **15,** 313—316, 1916.

M. Siegbahn, Bericht über die Röntgenspektren der chemischen Elemente. (Experimentelle Methoden und Ergebnisse.) Jahrb. d. Rad. u. El. **13,** 296—341, 1916.

M. Siegbahn, Über eine weitere (*M*-Reihe) in den Hochfrequenzspektren der Elemente. Verh. d. D. Phys. Ges. **18,** 278—282, 1916.

M. Siegbahn u. **E. Friman,** Über einen Vakuumspektrographen zur Aufnahme von Hochfrequenzspektra und eine mit demselben ausgeführte vorläufige Untersuchung der seltenen Erden. Phys. Ztschr. **17,** 176 bis 178, 1916.

M. Siegbahn and **E. Friman,** On the high frequency spectra of the elements gold-uranium. Phil. Mag. **31,** 403—406, 1916.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

A. van den Broek, Über die Isotopen sämtlicher chemischen Elemente. Phys. Ztschr. **17,** 260—262, 1916.

J. C. Dean, Mysteries of matter. Some of the marvels of the properties and constitution of the atom. Chem. News **113.** 115—116, 124—125, 1916.

W. D. Harkins, The abundance of the elements in relation of the hydrogen-helium structure of the atoms. Proc. Nat. Acad. **2,** 216—224, 1916.

H. Kauffmann, Ableitung von Valenzgesetzen: Prinzip der verschiebbaren Zustände. Chem. Ber. **49,** 1324—1337, 1916.

J. J. van Laar, On the validity of Mathews' so-called valency law. Proc. Amsterdam **18,** 1235—1239, 1916.

J. J. van Laar, On the addivity of the values of b and $\sqrt{a}$ of the equation of state and on the fundamental values of the quantities for different elements in connection with the periodical system. Proc. Amsterdam **18,** 1220—1235, 1916.

J. Stark, Tatsachen und Folgerungen über Zahl und Koppelung von Elektronen im Wasserstoffatom. Ann. d. Phys. **50,** 53—58, 1916.

H. Stintzing, Eine neue Anordnung des periodischen Systems der Elemente. Ztschr. f. phys. Chem. **91,** 500—507, 1916.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

S. Brodetsky and **B. Hodgson**, The absorption of gases in vacuum-tubes and allied phenomena. Phil. Mag. **31**, 478—490, 1916.

A. J. Dempster, The ionization and dissociation of hydrogen molecules and the formation of H_3. Phil. Mag. **31**, 438—443, 1916.

J. D. Morgan, Notes on the ignition of explosive gas mixtures by electric sparks. Electrician **76**, 536—538, 1916.

S. G. Sastry, The ignition of mixtures of methane and air and hydrogen and air by means of the impulsive discharge. Journ. Chem. Soc. **109**, 523—529, 1916.

W. M. Thornton, The ignition of gases by impulsive electrical discharge. Proc. Roy. Soc. **92**, 381—401, 1916.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

A. H. W. Aten, On cathode scattering in electrolysis. Proc. Amsterdam **18**, 1374—1384, 1916.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

M. Bodenstein, Das Abklingen der im Licht entstandenen Aktivität des Chlors. Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 202—206, 1916.

W. Gallenkamp, Über die Wirkung des Lichtes auf Mischungen von Ferrocyankalium und *p*-Nitrosodimethylanilin. Chem. Ztg. **40**, 235, 1916.

H. Nordenson, Über die vermutete „zerstäubende" Wirkung des Lichtes. Ztschr. f. wiss. Photogr. **15**, 288—292, 1916.

M. Volmer, Bemerkungen zu den Arbeiten von M. Bodenstein: „Das Abklingen der im Licht entstandenen Aktivität des Chlors" und „Die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff". Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 255—256, 1916.

E. Zschimmer, Die Veränderlichkeit der Gläser im Licht. D. Opt. Wochenschr. **1**, 481—483, 1915/1916.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

K. Fajans u. **M. Lembert**, Über eine Methode zur relativen Atomgewichtsbestimmung isotoper Elemente. Ztschr. f. anorg. Chem. **95**, 297—339, 1916.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

E. Rutherford and **A. B. Wood**, Long-range alpha particles from thorium. Phil. Mag. **31**, 379—386, 1916.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

K. Fajans u. **J. Fischler**, Über die Löslichkeit der Salze isotoper Elemente. Ztschr. f. anorg. Chem. **95**, 284—296, 1916.

K. Fajans u. **M. Lembert**, Über eine Methode zur relativen Atomgewichtsbestimmung isotoper Elemente. Ztschr. f. anorg. Chem. **95**, 297—339, 1916.

G. v. Hevesy u. **F. Paneth,** Über galvanische Ketten aus Blei-Isotopen. Wien. Ber. **124,** 381—389, 1915.

O. Hönigschmid u. **S. Horovitz,** Zur Kenntnis des Atomgewichts des Urans. Wien. Ber. **124,** 1089-1094, 1915.

H. Lachs, Das Produkt der Radioaktivität des Kaliums und Rubidiums. Ber. Warschauer Wiss. Ges. 1915, 145—158.

R. W. Lawson, Über die Existenz einer Polonium-Wasserstoffverbindung. Wien. Ber. **124,** 509—516, 1915.

M. E. Lembert, Über die verschiedenen Atomgewichte des gewöhnlichen und des radioaktiv entstandenen Bleies. 59 S. Diss. Karlsruhe 1915.

S. Loria, Über die Verdampfung des Ra *C.* Wien. Ber. **124,** 1077—1088, 1915.

S. Loria, Über die Verdampfung des Th*B* und Th*C.* Wien. Ber. **124,** 567-575, 1915.

S. Loria, Über die Verflüchtigung kondensierter Emanationen (Thoriumemanation). Wien. Ber. **124,** 829—841, 1915.

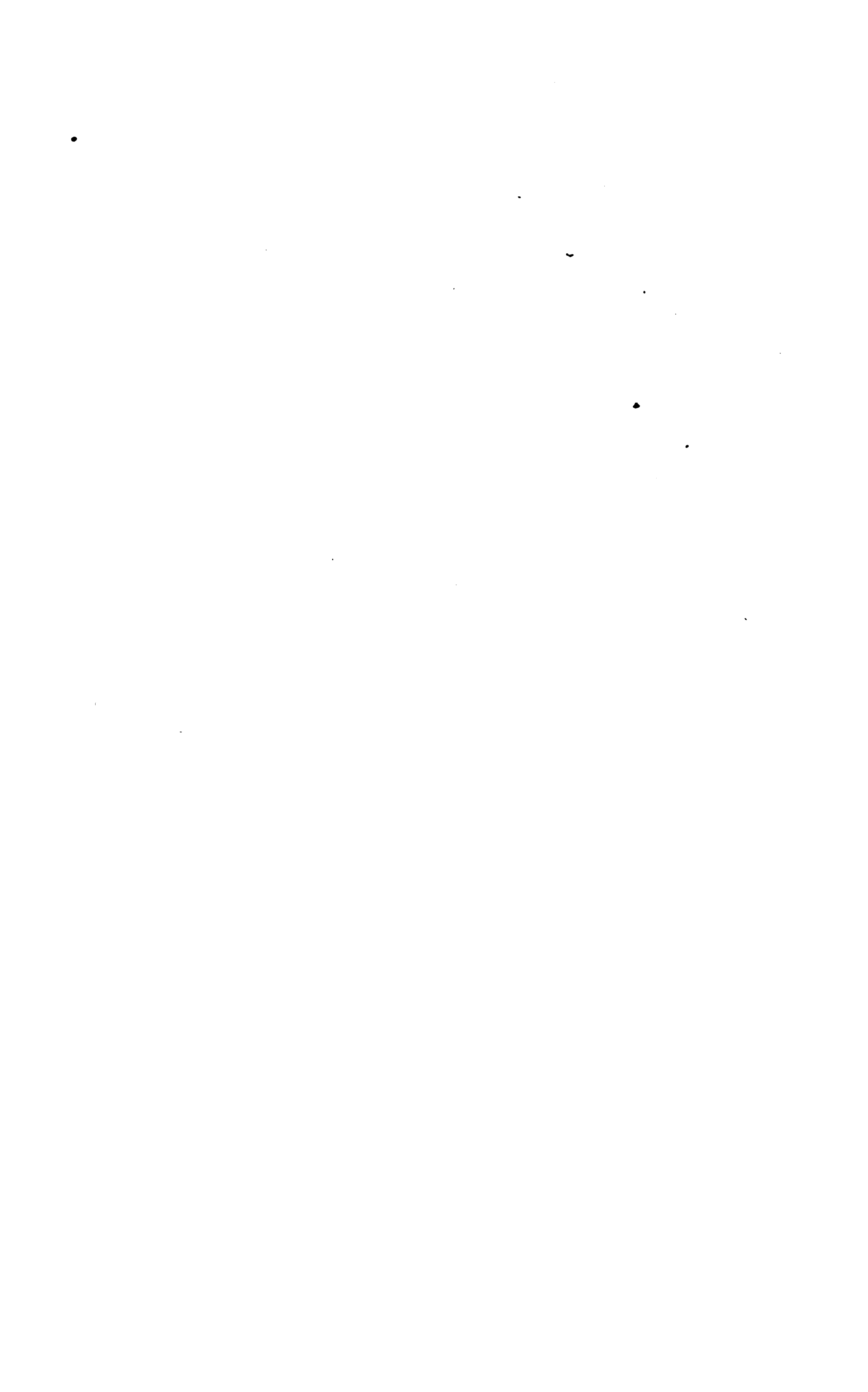
21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

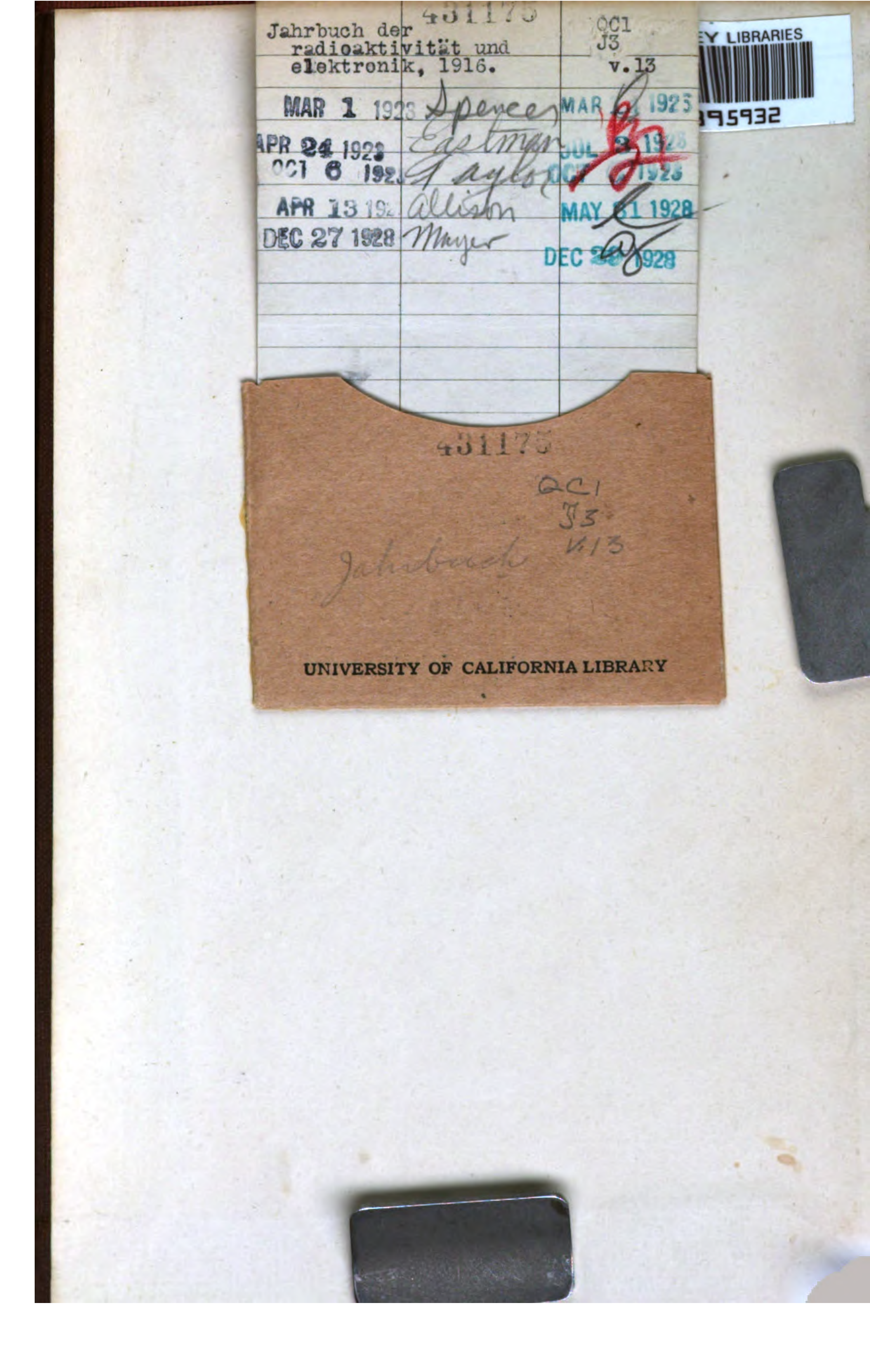
A. Steichen, The variation of the radioactivity of the hot springs at Juwa. Phil. Mag. **31,** 401—403, 1916.

Autoren- und Sachregister.

(O. = Originalabhandlung, B. = Bericht, R. = Besprechung.)

Druck von August Pries in Leipzig.




431175
Jahrbuch der radioaktivität und elektronik, 1916.
QC1
J3
v.13
MAR 1 1928
APR 24 1928
OCT 6 1928
APR 13 1928
DEC 27 1928
MAY 31 1928
LIBRARIES
431175
QC1
J3
v.13
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

